

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-31205

(43)公開日 平成10年(1998)2月3日

(51)Int.Cl.⁶
G02F 1/1333
1/139

識別記号 庁内整理番号

F I
G02F 1/1333
1/137

技術表示箇所

505

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全23頁)

(21)出願番号 特願平8-187466

(22)出願日 平成8年(1996)7月17日

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72)発明者 山口 一

神奈川県横浜市磯子区新磯子町33番地 株式会社東芝生産技術研究所内

(72)発明者 川田 靖

神奈川県横浜市磯子区新磯子町33番地 株式会社東芝生産技術研究所内

(72)発明者 山口 剛史

神奈川県横浜市磯子区新磯子町33番地 株式会社東芝生産技術研究所内

(74)代理人 弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

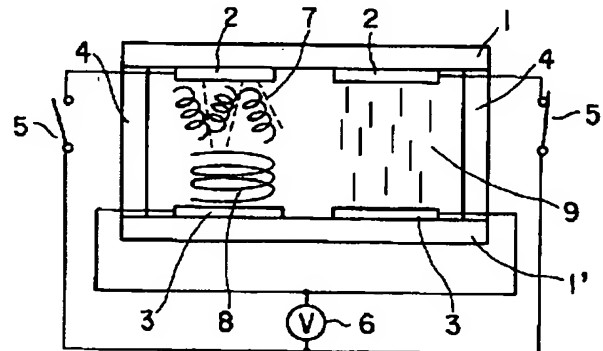
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 反射型液晶表示素子

(57)【要約】

【課題】 明るくコントラストが良好で、かつ広視野角な反射型液晶表示素子を提供する。

【解決手段】 互いに対峙する少なくとも一方が透明性を有する2枚の電極基板間の空間にコレステリック相を呈する液晶物質を保持し、前記液晶物質が可視領域の光を反射するに有効なピッチを有する液晶表示素子において、構造および電気光学特性の少なくとも一方が異なる複数の液晶物質領域は、前記2枚の電極基板間にその基板表面に対して垂直方向に連続的に形成されることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 互いに対峙する少なくとも一方が透明性を有する 2 枚の電極基板間の空間にコレステリック相を呈する液晶物質を保持し、前記液晶物質が可視領域の光を反射するに有効なピッチを有する液晶表示素子において、

構造および電気光学特性の少なくとも一方が異なる複数の液晶物質領域は、前記 2 枚の電極基板間にその基板表面に対して垂直方向に連続的に形成されることを特徴とする反射型液晶表示素子。

【請求項 2】 モノドメインのブレナー構造をとる液晶物質領域とポリドメインのブレナー構造をとる液晶物質領域は、前記電極基板の垂直方向に連続的に形成されていることを特徴とする請求項 1 記載の反射型液晶表示素子。

【請求項 3】 前記 2 枚の電極基板のうち、一方の電極基板の液晶物質に接する表面は水平配向処理が施されていることを特徴とする請求項 2 記載の反射型液晶表示素子。

【請求項 4】 選択反射状態を示す液晶物質領域と散乱状態を示す液晶物質領域は、前記電極基板の垂直方向に連続的に形成されていることを特徴とする請求項 1 記載の反射型液晶表示素子。

【請求項 5】 前記 2 枚の電極基板のうち、少なくとも一方の電極基板の液晶物質に接する表面は垂直配向処理が施されていることを特徴とする請求項 4 記載の反射型液晶表示素子。

【請求項 6】 異なる方位および異なるピッチ長のうちの少なくとも一方をとる選択反射状態の液晶物質領域は、前記電極基板の垂直方向に連続的に形成されていることを特徴とする請求項 1 記載の反射型液晶表示素子。

【請求項 7】 前記 2 枚の電極基板のうち、少なくとも一方の電極基板の液晶物質に接する表面は光学活性物質が担持されていることを特徴とする請求項 6 記載の反射型液晶表示素子。

【請求項 8】 前記 2 枚の電極基板間に液晶物質とともに高分子材料をその物理的性質および化学的性質のうちの少なくとも一方の性質が前記電極基板の垂直方向で異なるように保持することを特徴とする請求項 6 記載の反射型液晶表示素子。

【請求項 9】 前記 2 枚の電極基板間に液晶物質とともに光学活性部位を有する高分子材料を保持することを特徴とする請求項 6 記載の反射型液晶表示素子。

【請求項 10】 前記 2 枚の電極基板および複数の液晶物質は、それぞれ互いに表面エネルギーが異なり、前記電極基板間に複数の液晶物質を保持させて前記電極基板の対峙方向に自発的に相分離させることを特徴とする請求項 6 記載の反射型液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、反射型液晶表示素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 一般に液晶表示素子は、一定距離を隔て対向して配置された一対の電極基板と、対向する電極基板表面を被覆する配向膜と、該基板間に配向膜を介して挟持された液晶材料により構成されている。液晶材料への電圧印加は、電極基板上の画素部に形成された透明または非透明電極を介してなされる。特に近年ではアクティブマトリクス方式に使用される液晶表示素子として、薄膜トランジスタ (TFT; Thin Film Transistor) などの駆動素子が前記画素部の一方の電極基板上に実装された構造のものが開発され実用化されている。

【0003】 液晶表示素子は、液晶材料の配向／配列が外部より印加される電場／磁場等により変形され、その光学的な性質が変えられることにより機能する。一般に、偏光板を透過した光成分を液晶配列により制御して明状態と暗状態を実現しており、ツイストネマチック (TN) 素子、スーパーツイストネマチック (STN) 素子、表面安定化強誘電性液晶 (SSFLC) 素子、反強誘電性液晶 (AFLC) 素子などが開発されている。しかし、偏光板を用いるためにその光利用効率は最大 50% 程度と低い。

【0004】 ところで、近年、ノートパソコン、サブノートパソコン、携帯電話、PHS、PDA などに代表される携帯情報機器が大きな注目を集め普及しつつあり、携帯性の面から低消費電力が必須となっている。そのため、携帯情報機器に搭載される表示素子にも低消費電力が要求されている。しかし、従来のバックライトを必要とする透過型の液晶表示素子ではこの要求を満足させることは極めて難しく、バックライトが不要で低消費電力である反射型の液晶表示素子が強く求められている。

【0005】 反射型液晶表示素子としては、TN、STN などの透過型液晶表示素子のバックライトを光反射板で置き換えたものがすでに実用化されているものの、前述したとおり偏光板を用いるために光利用効率が低く表示性能としては不十分である。このようなことから、偏光板を用いない反射型液晶表示素子がいくつか提案され、その一部は実用化されつつある。

【0006】 その一つとして高分子材料中に液晶材料を分散し、液晶の複屈折を利用して散乱状態と透過状態を電氣的に制御することで、偏光板を用いずに比較的良好な視野角特性を有する PDL C (Polymer Dispersed Liquid Crystal) 方式の液晶表示素子 (例えば特表昭 58-501631 号、特表昭 61-502128 号、特表昭 63-501512 号) が提唱されている。しかしながら、散乱性が低く、比較的高い駆動電圧を必要とするといった問題がある。前者については、例えば特開平 5-273527 号ではハーフミラーを表示素子の後方に

設置することによって、また特開平 4-250418 号、特開平 4-318518 号では凹凸部を液晶層に接して設けることで、さらに特開平 5-88153 号、特開平 6-11712 号では液晶材料の常光屈折率に等しい屈折率を有する材料で形成された回折格子を液晶層に接して設置することで、散乱性の向上を試みているものの、良好なコントラストと十分な明るさを得ることは困難であった。

【0007】また、散乱状態と透過状態を電気的に制御する方式としてコレステリック液晶材料を用いたものが G.H.Heilmeyer, J.E.Goldmacherら (RCA Lab.) によって提唱されている (例えば、Appl.Phys.Lett., 13, 132(1968))。この液晶表示素子は、らせん軸が電極基板面をほぼ垂直な配向状態であるプレーナー (Planar) 構造、またはらせん構造が解消し液晶分子が電極基板に垂直配向したホメオトロピック (Homeotropic) 構造での透過状態と、らせん軸がランダムながらも電極基板に比較的平行なフォーカルコニック (Focal conic) 構造での散乱状態とを利用して表示が行なわれる。電圧無印加時におけるプレーナー構造とフォーカルコニック構造間、あるいは保持電圧印加時におけるフォーカルコニック構造とホメオトロピック構造間の双安定性を利用した表示方式が提案されているものの、PDL方式の液晶表示素子と同様に散乱性の低さに起因する低反射率、低コントラストという問題がある。

【0008】一方、コレステリック液晶材料を用いた反射型表示方式として散乱/透過モードと異なる選択反射モードと呼ばれるモードが J.E.Aams, W.E.Hass, J.J.Wyscockiら (Xerox Co.) により提唱されている (例えば、Phys.Rev.Lett., 24, 577(1970))。選択反射とは、プレーナー構造においてそのらせん周期構造のピッチ長と液晶物質の平均屈折率の積で規定される波長を反射極大とし、らせんと同じ回転方向の円偏光成分を選択的に反射する現象である。選択反射モードでは、可視光を反射するようにらせんピッチを調整し、プレーナー構造における選択反射状態とフォーカルコニック構造における散乱状態を用いて表示を行う。しかし選択反射モードには、反射率やコントラストは高いものの視野角が狭い、あるいは反射光の波長域が狭く、白色化が難しいなどの問題がある。

【0009】これに対して、D.K.Yang, L.-C.Chein, J.W.Doane (Kent State Univ) らは、プレーナー構造をポリドメイン化することで、視野角および選択反射波長領域の広域化やプレーナー構造とフォーカルコニック構造の双安定性向上を試みている。また、この双安定性向上によりストレージ効果を利用したマトリックス駆動の大型パネルも試作されている (例えば、SID 95 DIGEST p. 706 (1995))。なお、プレーナー構造のポリドメイン化とは、液晶層のほぼ全域においてらせん軸が基板法線方向に整列した略単一領域すなわちモノドメインからなる

プレーナー構造を、らせん軸が基板法線から若干傾きかつ、らせん軸の基板への射影方向が異なる多数の領域すなわちポリドメインからなるプレーナー構造に変えることをいう。ポリドメイン化する方法として、液晶材料中の少量の高分子材料の分散 (例えば、特表平 6-507505 号、Appl.Phys.Lett., 64, 1905(1994)、SID 94 DIGEST p.841 (1994)) や電極基板表面の無配向処理化 (例えば、J.Appl.Phys., 76, 1331(1994)、SID 95 DIGEST p.172 (1995)) といった方法が採られている。

【0010】しかしながら、PSC T (Polymer Stabilized Cholesteric Texture) と呼ばれる液晶材料中に高分子材料を分散する方法では、選択反射領域の減少に伴う反射率低下およびホメオトロピック構造での散乱などのほか、駆動に比較的高い電圧が要求されるといった問題がある。また、基板表面の配向処理を意図的に行わない方法は、PSC Tでの高分子材料導入に起因する問題は生じないものの、プレーナー構造による選択反射光の一部が観測者側には反射されないために、明るさやコントラストの点で問題がある。

【0011】前述した各種の表示方式の他に、散乱と選択反射の両方を利用する試みとして、散乱/透過層と選択反射層および光反射板から構成される表示素子が提案されている (特開昭 59-116613)。これは散乱状態にある散乱/透過層を透過した光の一部を選択反射層で反射させることで、光の利用効率を上げ明るさを改善するとともに散乱層によって白色化しようとするものである。しかし、選択反射層はその状態をスイッチングさせることができず選択反射状態に固定されているためにコントラストが全く不十分であり、視野角依存性も大きいといった問題点がある。

【0012】以上述べてきたように、従来技術では反射光の波長域の広域化は不十分であり、白色化に至っては実質的に不可能である。さらに、反射率についても、一方の円偏光成分しか選択反射できないために最大反射率は 50% という選択反射モードが抱える本質的な問題は解決できない。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、明るくコントラストが良好で、かつ広視野角な反射型液晶表示素子を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明に係わる反射型液晶表示素子は、互いに対峙する少なくとも一方が透明性を有する 2 枚の電極基板間の空間にコレステリック相を呈する液晶物質を保持し、前記液晶物質が可視領域の光を反射するに有効ならせんピッチを有する液晶表示素子において、構造および電気光学特性の少なくとも一方が異なる複数の液晶物質領域は、前記 2 枚の電極基板間にその基板表面に対して垂直方向に連続的に形成されることを特徴とするものである。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明の反射型液晶表示素子を詳細に説明する。この反射型液晶表示素子は、互いに対峙する少なくとも一方が透明性を有する2枚の電極基板間の空間にコレステリック相を呈する液晶物質を保持し、前記液晶物質が可視領域の光を反射するに有効ならせんピッチを有する液晶表示素子であって、構造および電気光学特性の少なくとも一方が異なる複数の液晶物質領域を前記2枚の電極基板間にその基板表面に対して垂直方向に連続的に形成した構成を有する。

【0016】本発明に係わる反射型液晶表示素子において、具体的には次のような形態を取ることを許容する。

(1) モノドメインのプレナー構造をとる液晶物質領域とポリドメインのプレナー構造をとる液晶物質領域を、前記電極基板の垂直方向に連続的に形成する形態の反射型液晶表示素子。

【0017】(2) 前記(1)の構成の液晶表示素子において、前記2枚の電極基板のうち、一方の電極基板の液晶物質に接する表面に水平配向処理を施す。

(3) 選択反射状態を示す液晶物質領域と散乱状態を示す液晶物質領域を、前記電極基板の垂直方向に連続的に形成する形態の反射型液晶表示素子。

【0018】(4) 前記(3)の構成の液晶表示素子において、前記2枚の電極基板のうち、少なくとも一方の電極基板の液晶物質に接する表面に垂直配向処理を施す。

(5) 異なるらせん方位および異なるピッチ長のうちの少なくとも一方をとる選択反射状態の液晶物質領域を、前記電極基板の垂直方向に連続的に形成する形態の反射型液晶表示素子。

【0019】(6) 前記(5)の構成の液晶表示素子において、前記2枚の電極基板のうち、少なくとも一方の電極基板の液晶物質に接する表面に光学活性物質を担持させる。

【0020】(7) 前記(5)の構成の液晶表示素子において、前記2枚の電極基板間に液晶物質とともに高分子材料をその物理的性質および化学的性質のうちの少なくとも一方の性質が前記電極基板の垂直方向で異なるように保持する。

【0021】(8) 前記(5)の構成の液晶表示素子において、前記2枚の電極基板間に液晶物質とともに光学活性部位を有する高分子材料を保持する。

(9) 前記(5)の構成の液晶表示素子において、互いに表面エネルギーの異なる2枚の電極基板および互いに表面エネルギーの異なる複数の液晶物質を用意し、前記電極基板間に複数の液晶物質を保持させ、前記電極基板の対峙方向に自発的に相分離させる。

【0022】本発明において液晶物質は、電極基板間に保持された状態でコレステリック相を呈し、かつ可視領域の光を反射するに有効ならせんピッチを有するもので

あれば特に限定されるものではなく、単一の液晶材料に限らず2種類以上の液晶物質や液晶物質以外の物質を含む混合物でもよい。液晶物質としては、ネマチック液晶の他に、コレステリック液晶、ネマチック液晶とコレステリック液晶あるいは光学活性物質、さらには光学活性部位を有するネマチック液晶との混合物を使うことができる。光学活性物質は、らせんピッチ長と重量濃度の積の逆数で定義されるらせん形成力(Helical Twisting Power)と希望選択反射波長から、液晶物質中における含有量を設定すればよい。駆動電圧を低く抑える観点からは、液晶材料の誘電率異方性に対するねじれ弾性定数の比が小さいこと、また反射率向上の点からは屈折率異方性(複屈折)が大きいことが好ましい。ここで可視領域の光とは、その波長が400~800nmであるものをさす。本発明において、選択反射の色調を調整する目的で2色性色素などを混合してもよい。ただし、その場合理想的には、選択反射波長領域以外の吸収特性を示す材料が適している。

【0023】本発明において液晶物質に電圧を印加するための前記電極基板に形成された電極としては、少なくとも観測者側の電極が透明性を有している限り何ら限定されるものではない。透明な電極としては、例えばITO(インジウムスズ オキサイド)の薄膜を用いることができる。透明性が要求されないもう一方の電極にはアルミニウム、ニッケル、銅、銀、金、白金などの各種電極材料を用いることができる。基板上への電極形成は、例えば蒸着、スパッタリング、フォトリソグラフィなど通常の方法が採用される。

【0024】本発明において電極が形成される基板としては、十分な強度と絶縁性を有し、少なくとも観測者側の基板が透明性を有している限り特に限定されるものではなく、例えばガラス、プラスチック、セラミックなどを用いることができる。

【0025】本発明において2枚の電極基板間の距離は、該電極基板間に設置される部材、すなわちスペーサによって一定に維持される。スペーサは、通常、基板面に散布される球状のものが用いられているが、基板組み合わせ時にスペーサ同士が近接する危険が少なく面内に均一に分散させることが可能な柱状体が好ましい。このような柱状体は、基板上に一定間隔で形成させることがより望ましい。さらに、一つのスペーサに対してその表面で異なる配向処理あるいは異なる光学活性物質を担持させる場合には、スペーサーが柱状体であることがより適している。前記スペーサの材料としては、絶縁性でかつ使用する液晶分子と反応あるいは溶解せず、基板上に安定に分散されるならば材質的に特に限定されるものではなく、例えばジビニルベンゼン、ポリスチレンなどの高分子、あるいはアルミナ、シリカなどの無機酸化物などを用いることができる。前記スペーサの粒径分布は、狭いことが望ましい。柱状体を電極基板上に一定間隔で

形成させる方法としては、フォトリソグラフィで用いられる通常の方法で可能である。その材料としては、液晶材料に対する反応性や溶解性を持たず、電氣的に絶縁性のポジ型またはネガ型の感光性樹脂などを用いることができる。例えば、ポリイミド、ポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、環化ゴム、ノボラック樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、アクリル樹脂、ビスフェノール樹脂またはゼラチンを感光性樹脂化したものを挙げることができるが、一般的にはネガ型の感光性ポリイミドが好ましい。

【0026】なお、前記電極基板間の距離は、特に限定されるものではないが、低電圧駆動の点からは選択反射状態での反射率が低下しない範囲内で、できるだけ小さい方が好ましい。

【0027】本発明において液晶物質の電極基板間への封入方法は、特に限定されるものではなく公知の方法で行えばよい。本発明において電極基板表面への水平配向処理とは、基板面に略平行な略方向に液晶物質を配向させる処理のことをいう。その処理対象は、液晶層と接する面であって、電極表面に限定されるものではなく、電極を被覆している薄膜などももちろん含まれる。処理方法としては、特に限定されるものではないが、例えば電極あるいは電極を被覆しているポリイミドなどの薄膜表面を布などで一方向にこするラビング処理法、水面上に形成された単分子膜を電極基板上に写し取って積層し薄膜を形成させるラングミュア・プロジェクト法、電極基板を被覆した重合性モノマーを偏光によって光重合する方法、あるいは酸化シリコンの斜方蒸着法など、公知の方法で可能である。電極を被覆する薄膜の材料としては、特に限定されるものではなく、通常水平配向膜として使用される材料で、各形成方法に適したものをを用いることができる。また、薄膜の厚さは、液晶層への電圧印加を十分行うことができれば特に限定されるものではない。

【0028】本発明において電極基板への垂直配向処理とは、基板面に略垂直な方向に液晶物質を配向させる処理のことをいう。その処理対象は、液晶層と接する面であって、電極表面に限定されるものではなく、電極を被覆している薄膜などももちろん含まれる。処理方法としては、特に限定されるものではないが、長鎖アルキルまたはパーフルオロ基などを含むシランカップリング剤および4級アンモニウム塩、レシチン、長鎖カルボン酸のクロム錯体、フッ素樹脂などを配向膜材料として用い、これらの薄膜で電極表面を被覆するといった公知の方法で可能である。薄膜の厚さは、液晶層への電圧印加を十分に行うことができれば特に限定されるものではない。

【0029】本発明において、配向処理を施さない電極基板あるいは電極を被覆し液晶層に接した薄膜などに対する処理は、液晶物質がプレーナー構造をとる場合にポリドメイン状態を実現するものであれば何ら限定される

ものではない。例えば、スピナー塗布によって形成させたポリイミド薄膜や垂直蒸着で形成させた酸化シリコン薄膜をそのままの状態で用いることができる。また、TN素子の広視野角化に向けて近年盛んに研究されているポリドメイン法を用いた処理を行ってもよい。

【0030】本発明において液晶材料と接する界面に形成された凹凸構造は、感光性ポリイミド、感光性レジスト等を用い、光リソグラフ技術を用いて形成された有機薄膜、または光硬化型、熱硬化型樹脂を用いスタンプ技術によって形成された有機薄膜、あるいは、金属酸化物のエッチング技術により形成された無機薄膜などが用いられるが、一般的には、微細な凹凸構造を形成でき可視光波長領域の光を透過可能な絶縁体薄膜であれば使用可能である。物理的な凹凸構造としては、凸部と凹部の高低差であるところの高さが0.3~1.5 μm であって、個々の凸部または凹部間の間隔が1.5~30 μm の微細構造であることが好ましい。

【0031】本発明において配向処理を施したスペーサを調製するには、次のような方法が採用される。球状スペーサの場合には、マスクを用いて半球づつ配向処理する。また、柱状スペーサの場合には組成の異なる2つの感光性樹脂を順次積層するか、または同一の感光性樹脂を2段階で積層し、各段階で異なる表面処理を施す。

【0032】本発明において液晶物質に接する部材の表面に担持される光学活性物質としては、光学活性部位を有し、かつ部材表面に固定することができる限り特に限定されるものではなく、また必要に応じて2種類以上の光学活性物質あるいは光学不活性な物質との混合物を使用することができる。光学活性物質としては例えば以下の物質を用いることができる。ポリアミノ酸、セルロース、コラーゲン、DNA（デオキシリボ核酸）のような生体高分子およびその誘導体、あるいはアミノ酸、コレステロール、コール酸といった生体低分子およびその誘導体、あるいはコレステリル ω -(4-メタクリルロイルオキシフェニルアルカノエイト)でメチレン鎖の炭素数が2から12の単量体、単独重合体および共重合体、1-フェニルメチルベンジリデンアミノベンゾエイトを側鎖とするメタクリル酸の単量体、単独重合体、および別のメタクリル酸エステルとの共重合体、S-2-メチルブチルメタクリレイトの単量体、単独重合体および別のメタクリル酸エステルとの共重合体およびその誘導体といった合成低分子や高分子、あるいは市販カイラル剤のCB15、C15、CE2、CE8、S811、R811、S1011、R1011、CN（以上、MERCK社）、CM、CM19、CM20、CM21、CM22（以上、チッソ社）およびその誘導体などの合成低分子である。また、光学活性部位の密度が分子内で異なる光学活性物質としては、光学活性な単量体と光学不活性な単量体から構成される共重合体、例えばメトキシビフェニルベンゾエイトと1-フェニルエチルベンジリデ

ンアミノベンゾエイトを側鎖とするメタクリル酸エステルの共重合体などを用いることができる。

【0033】本発明において光学活性物質を担持する部材としては、前述した電極基板やスペーサを挙げることができる。前記光学活性物質をシリカ、アルミナなどの無機酸化物の微粒子あるいはノボラック樹脂などの高分子の微粒子などに担持させ、これを液晶層に接した電極基板表面に固定してもよい。また、光学活性物質を担持させた微粒子として、市販されている光学分割用カラム充填剤をそのまま用いることもできる。

【0034】本発明において光学活性物質を液晶物質に接する部材表面に担持させる方法としては、ディップコート、スピンコート、スプレーコートなどの通常の方法を適宜用いることができる。また、光学活性物質にシランカップリング部位を持たせることで部材表面に化学結合で担持させることができる。さらにまた、ポリアミノ酸誘導体などに対しては Langmuir, 11, 4838 (1995) で開示されている、シランカップリング剤を介して担持させる方法も有効である。光学活性物質の厚みは、電圧が液晶物質に十分電圧を印加することができる限り特に限定されるものではない。なお、光学活性物質を電極被覆薄膜やスペーサに添加して用いることも可能である。

【0035】本発明において液晶物質とともに電極基板間に保持される高分子材料としては、液晶物質と反応あるいは溶解しないものであれば特に限定されることはないが、可視光に対して透明であることが望ましい。例えば、ポリイミド、ポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、環化ゴム、ノボラック樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、アクリル樹脂、ビスフェノール樹脂などを用いることができる。

【0036】本発明において、電極基板の垂直方向に物理的性質および／あるいは化学的性質が異なる高分子材料を形成させるために用いる重合性モノマーとしては、熱可塑性、熱硬化性、光硬化性のいずれであってもよいが、3次元網目状の構造を有する透明性高分子を形成するものが望ましい。例えば、スチレンおよびその誘導体；アクリル酸、アクリル酸エステル、アクリル酸アミドおよびその誘導体；N-ビニルピロリドン、N-ビニルイミダゾール、酢酸ビニルなどのビニル類である。また、2塩基酸のジアクリル酸およびその誘導体、ジメタクリル酸およびその誘導体などの2価のモノマー類、3価あるいは4価のアクリル酸類やメタクリル酸類などを挙げることができる。さらにビニル基の α 位および／または β 位の水素は、フェニル基、アルキル基、ハロゲン基、シアノ基などで置換されていても良い。さらにまた、シロキサン類も使用することができる。反応性や粘度の選択の点から、モノマー類から誘導したオリゴマー類を単独であるいはモノマー類とともに使用することもできる。前述した材料のなかでも紫外線照射によって重合硬化するアクリルモノマーおよびオリゴマーが好まし

く、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、4, 4'-ビスアクリロイルビフェニル、市販され容易に入手できるオリゴマーとして、カヤラッドMANDA、カヤラッドHX-220、カヤラッドHX-620、カヤラッドR-551、カヤラッドR-712、カヤラッドR-604、カヤラッドR-167（以上、日本化薬社）を用いることができる。なお、前記モノマーとしては1種類に限らず、2種類以上のモノマーを用いて共重合体の高分子を形成させて利用することもできる。さらに、液晶物質に対する添加量は、高分子による散乱と駆動電圧上昇をとともに小さく抑えるために、電極基板の垂直方向に物理的性質および／あるいは化学的性質の異なる高分子材料の形成により液晶物質に対して異なる場を与えることができる範囲で、できるだけ小さいことが好ましく、電極間に存在する物質の総重量に対して0.1~10重量%であることが望ましい。また、重合性モノマーあるいはオリゴマーは必要に応じて架橋剤、界面活性剤、重合促進剤、連鎖移動剤、光増感剤などの改質剤を含んでもよい。

【0037】本発明において光学活性部位を有する重合性モノマーとしては、特に限定されるものではなく、スチレンおよびその誘導体；アクリル酸、アクリル酸エステル、アクリル酸アミドおよびその誘導体；N-ビニルピロリドン、N-ビニルイミダゾール、酢酸ビニルなどのビニル類またはシロキサン類などで光学活性部位を有するものであればよい。液晶の配向を制御する上で、液晶物質と相互作用するメソゲンを含むものが好ましく、例えば、コレステリルアクリレート、4'-アクリロイル-4-[2-(s)-メチルブチル]ビフェニル、4'-アクリロイル-4-[2-(s)-メチルヘプチルオキシ]ビフェニル、4'-(6-アクリロイルヘキシルオキシ)-4-[2-(s)-メチルブチル]ビフェニル、2-メチル-4-(4-ビフェニル)ブチルアクリレートを用いることができる。

【0038】本発明において重合を速やかに行うために重合開始剤を用いてもよい。この重合開始剤としては、選択するモノマー類、オリゴマー類に適するものであればよく、例えば市販され容易に入手できるものとして、ダロキュア1173（Merck社）、ダロキュア1116（Merck社）、イルガキュア184（チバガイギー社）、イルガキュア651（チバガイギー社）、イルガキュア907（チバガイギー社）、カヤキュアDET X（日本化薬社）、カヤキュアEPA（日本化薬社）などを挙げることができる。重合開始剤の添加量は液晶の保持率を高く維持する観点などから、好ましくはモノマー類、オリゴマー類に対し5重量%以下の範囲で添加される。

【0039】本発明において高分子材料を電極基板近傍の液晶物質領域に分散させる方法としては、特に限定されるものではないが例えば、正味電荷を有する重合性モノ

ノマーを液晶物質に分散させて電極基板間の空間に保持させた状態で、電圧印加を行うことで重合性モノマーをこれと反対極性の電極基板近傍に偏在させ、この後に光照射などを行い重合させる方法が採用される。

【0040】本発明において物理的性質および／あるいは化学的性質が電極基板の垂直方向で異なる高分子材料を形成させる方法としては、重合性モノマーあるいはオリゴマを液晶物質とともに電極基板間に均一な状態で保持させた後、少なくとも一方の電極基板側より加熱または光照射を行う方法を採用することができる。この場合、電極基板の垂直方向で加熱温度、光照射強度に分布が形成され、これにより高分子密度、重合度、共重合体の組成などに分布を誘起し、最終的に高分子の網目構造に保持される液晶物質に対して異なる環境・場を与えることになる。また、モノマーあるいはオリゴマーを液晶物質中で偏在させた状態で重合させることでも同様の効果を得ることが可能である。

【0041】本発明において光学活性部位を有する重合性モノマーあるいはオリゴマーは、液晶物質とともに電極基板間に保持され、選択反射のプレーナ構造をとった状態で光照射などにより重合を行わせる。この際、少なくとも一方の電極基板側から加熱もしくは光照射を行う手法により、高分子密度、重合度、共重合体の組成などに電極基板垂直方向で分布を誘起し、重合により形成された光学活性高分子のらせんピッチ長を変調を実現する。

【0042】本発明において電極基板上の重合性部位と

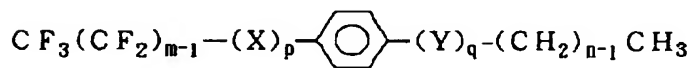
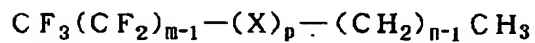
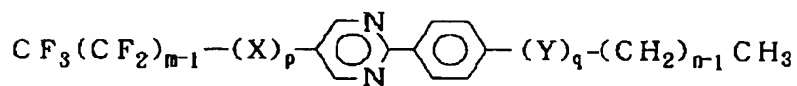
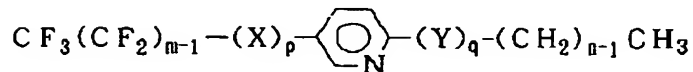
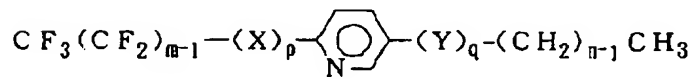
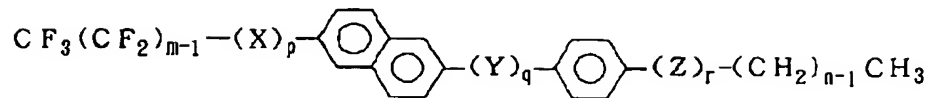
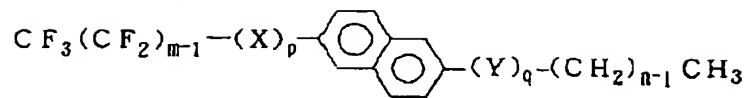
しては、重合性モノマーあるいはオリゴマーと反応する限り特に限定されるものではなく、末端に二重結合を有するシランカップリング剤、例えば、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリス (β -メトキシエトキシ) シラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランなど使うことができる。

【0043】本発明において表面エネルギーが異なる液晶物質および電極基板としては、電極間に保持された液晶物質が相分離するものであれば何ら限定されるものではなく、一つの相から別の相への境界領域の有無や大きさについても限定されない。好ましい材料系としては、炭化水素系の液晶物質および電極被覆物質とパーフルオロ系の液晶物質、電極被覆物質とパーフルオロ系の液晶物質、および電極被覆物質を挙げることができる。炭化水素系あるいはパーフルオロ系の液晶材料としては、特に限定されるものではないが、パーフルオロ系の液晶材料として、例えば下記に示す化1、化2に挙げた構造式のものを用いることができる。また、炭化水素系の電極被覆物質にはポリイミド、ポリアミドなどの炭化水素系高分子などを、パーフルオロ系の電極被覆物質にはフッ素樹脂、ポリイミドやポリアミドの側鎖がパーフルオロ化されたものなどパーフルオロ系高分子などを用いることができる。

【0044】

【化1】

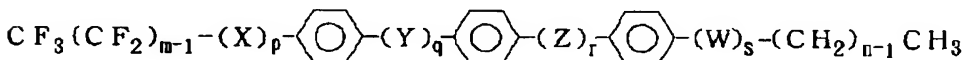
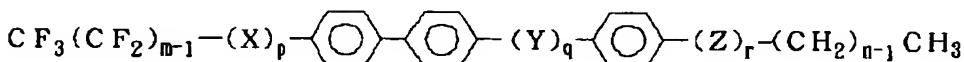
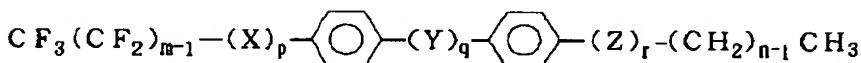
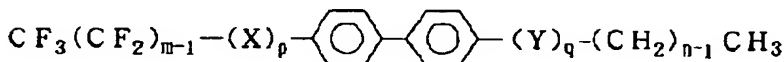
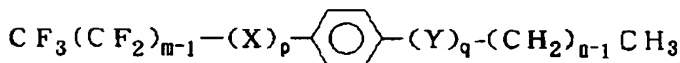
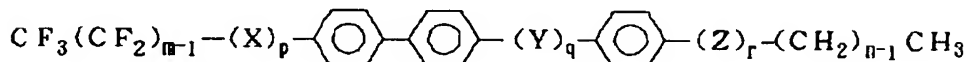
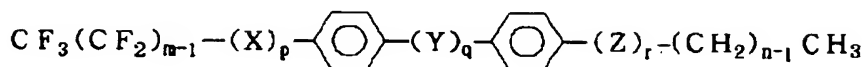
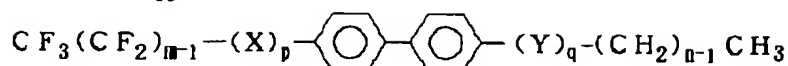
13



(式中、m、nは3～30の整数であり、p、q、r、sは0または1であり、X、Yは-O-、-C(=O)-O-、-O-C(=O)-O-、=CH=N-、-N=CH-のいずれかである)。なお、これらは単独で使用してもよく、複数で使用してもよい。

【0045】

【化2】



(式中、 m 、 n は3～30の整数であり、 p 、 q 、 r 、 s は0または1であり、 X 、 Y 、 Z 、 W は $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $=\text{CH}=\text{N}-$ 、 $-\text{N}=\text{CH}-$ のいずれかである)。なお、これらは単独で使用してもよく、複数で使用してもよい。

【0046】以上説明した本発明に係わる反射型液晶表示素子の表示は、以下に説明する (I) ～ (VII) の種々の手法によりなされる。

(I) モノドメインのプレーナ構造をとる液晶物質領域とポリドメインのプレーナ構造をとる液晶物質領域を電極基板の垂直方向に互いに分離して形成させた構成の表示：このような構成の表示手法について、図1を用いて簡単に説明する。この場合、電極基板1'の電極3のみに水平配向処理が施されている。電極基板1、1'およびスペーサ4で囲まれた空間に注入された液晶層への電圧印加には電源6を用い、その制御はスイッチ5によって行われる。

【0047】電圧オフの場合、特に配向処理の施されない電極基板1の電極2側の液晶層は、液晶分子が形成するらせん構造の軸が基板法線から若干傾きかつ、軸の電極基板1、1'への射影方向が異なった多数のドメイン

から構成されるポリドメインのプレーナ構造が形成されている。一方、水平配向処理させた電極3側の液晶層は、液晶分子が形成するらせん構造の軸が基板に垂直に揃ったモノドメインのプレーナ構造が形成されている。このように、配向処理を施さない基板と水平配向処理を施した基板の間に液晶層を保持することで、物理的に液晶層を分離することなく明確に異なる複数の液晶構造を一組の電極間に形成させることが可能となる。このため、各々が一對の電極に挟持された2つの液晶層を用いた場合の表示特性向上の効果をより単純なセル構造で実現することができる。

【0048】電圧オフ時における表示に関して、本発明の液晶表示素子を電極2の側から見た場合を両電極が同じ配向処理を施された従来の場合と対比して以下に詳述する。

【0049】電極2、3がともに、水平配向処理された

従来方式の場合、液晶層は全域にわたってモノドメインのプレーナー構造をとるため、反射光のスペクトル幅が狭いだけでなく、見る角度によって表示の明るさおよび色が大きく変化するという視角特性上の問題がある。これに対して、本発明の液晶表示素子の場合、ポリドメインのプレーナー構造 7 がモノドメインのプレーナー構造 8 の前方、すなわち観測者側に形成されることにより、モノドメインのプレーナー構造 8 での視角特性が改善されるだけでなく、反射光のスペクトル幅の拡大とドメイン境界における散乱の寄与によって表示色をやや白

【0050】両電極 2、3 がともに垂直配向処理された従来方式の場合、電極基板 1、1' から十分離れた部分を除いて液晶層はフォーカルコニック構造をとるため、反射光は散乱による白色かつ視角特性も良好ではあるものの後方散乱能が低いために低反射率となり表示品位として全く不十分である。これに対して、本発明の液晶表示素子の場合、反射光の着色、および視角特性の若干の低下はあるものの、選択反射状態をとるプレーナー構造 7 および 8 が形成されるために反射率を大幅に向上させることができる。

【0051】両電極 2、3 がともに配向処理されない従来方式の場合、液晶層は全域にわたってポリドメインのプレーナー構造をとるため、モノドメインのプレーナー構造で問題となった視角依存性に関しては、大きな改善が認められる。しかし、らせん軸が基板法線に対して傾いているために選択反射光の一部が観測者側に反射されず、明るさ、コントラストの面で改善の余地がある。これに対して、本発明の液晶表示素子の場合、ポリドメインのプレーナー構造の後方にモノドメインのプレーナー構造が配置されることによって、後方へ進行した選択反射光を再び観測者側へ反射させることが可能になり、広視野角といったポリドメインでの利点を維持しつつさらなる輝度向上を可能にする。

【0052】なお、本発明の液晶表示素子を電極 3 側から見た場合も電極 2 側から見た場合ほどではないものの、ポリドメインとモノドメインの両者の利点を活かした表示を行うことができる。

【0053】次に、電圧オンの場合、コレステリック・ネマチック転移を誘起するに十分な電圧を印加すれば液晶層は全域にわたって光学的に透過状態のホメオトロピック構造 9 をとる。本発明の場合、電圧無印加時において 2 つの分離した構造であった液晶層を電圧印加によりその全領域を透過状態とすることができるので、良好なコントラストを得ることが可能である。この点は、観測者側に散乱版を設置すると、十分なコントラストの確保が難しくなることと対照的である。

【0054】さらに、本発明の反射型液晶表示素子では、前述したストレージ効果を利用することもでき、これについて図 1 および図 2 を用いて簡単に説明する。な

お、図 2 中の 11、11' は電極基板、12、13 は前記電極基板 11、11' に形成される電極、14 はスベーサ、15 はスイッチ、16 は電源である。

【0055】図 1 に示す電圧印加時のホメオトロピック構造 9 から電圧を急峻にオフすることで図 2 に示すようにポリドメインのプレーナー構造 17 とモノドメインのプレーナー構造 18 の二つの構造からなる液晶層が形成され、この状態はその後も保持される。また一方、フォーカルコニック構造 20 は、図 1 に示すホメオトロピック構造 9 から比較的ゆっくり印加電圧を低下させることで液晶層全域に形成させることが可能であり、この状態はその後電圧をオフにしても保持される。したがって、電圧オフの状態でも光学的に異なる二つの状態を実現することができるため、電圧を印加した場合に比べコントラストはやや劣るものの十分な表示性能を得ることができる。

【0056】(II) 選択反射状態をとる液晶物質領域と散乱状態をとる液晶物質領域を電極基板の垂直方向に互いに分離して形成させた構成の表示：このような構成の表示手法について、図 3 を用いて簡単に説明する。電極基板 21、21' に形成された電極 22 および電極 23 には、それぞれ垂直配向処理と水平配向処理が施されている。前記電極基板 21、21' およびスベーサ 24 で囲まれた空間に注入された液晶層への電源 26 から電圧印加は、スイッチ 25 によって制御されている。

【0057】電圧オフの場合、垂直配向処理された電極 22 側の液晶層は、液晶分子が形成するらせん構造の軸が基板 21 に比較的垂直ではあるもののランダムな方向をとったフォーカルコニック構造 27 を形成し、散乱状態となっている。一方、水平配向処理された電極 23 側の液晶層は、液晶分子が形成するらせん構造の軸が基板に垂直方向に揃ったプレーナー構造 28 を形成し、選択反射状態となっている。このように、水平配向処理を施した基板と垂直配向処理を施した基板の間に液晶層を保持することで、物理的に液晶層を分離することなく明確に異なる複数の液晶構造を一組の電極間に形成させることが可能となる。このため、各々が一對の電極に挟持された 2 つの液晶層を用いた表示特性の向上効果をより単純なセル構造で実現することができる。

【0058】電圧オフ時における表示に関して、両電極が同じ配向処理を施された従来の場合と対比して以下に詳述する。電極 22、23 がともに水平配向処理された従来方式の場合、液晶層は全域にわたってモノドメインのプレーナー構造をとるため、見る角度によって明るさが大きく変化するだけでなく、色変化も生じ視角依存性が大きいといった問題がある。これに対し、本発明の液晶表示素子を電極 22 の側から見る場合を考える。この場合、両電極 22、23 がともに水平配向処理された場合に比較して、散乱状態をとるフォーカルコニック構造 27 が観測者側に形成されることによりプレーナー構造

28の視角特性が改善されるだけでなく、散乱成分の寄与により反射光のスペクトル幅が拡大し反射光に紙のような白味を加えることができる。一方、本発明の液晶表示素子を電極23の側から見る場合、両電極22、23がともに水平配向処理された場合に比較して、プレーナー構造28の後方に形成されたフォーカルコニック構造27によって、視角依存性が改善されるとともにプレーナー構造28を透過した光の一部を反射し、反射率を向上させることが可能である。

【0059】両電極22、23がともに垂直配向処理された従来方式の場合、液晶層は全域にわたってフォーカルコニック構造をとるため、反射光は散乱による白色かつ視角特性も良好であるものの後方散乱能が低いために明るい表示を行うことができない。これに対し、本発明の液晶表示素子を電極22の側から見る場合、両電極22、23がともに垂直配向処理された場合に比較して、選択反射状態をとるプレーナー構造28がフォーカルコニック構造27の後方に形成されるためにフォーカルコニック構造27を透過した光のうち選択波長領域にあり、かつらせんと同じ向きの円偏光成分を反射させ、反射率を向上させることができる。一方、本発明の液晶表示素子を電極23の側から見る場合、両電極22、23がともに垂直配向処理された場合に比較して、白さは劣るもののフォーカルコニック構造27の観測者側に形成されたプレーナー構造28の選択反射状態により反射率を向上させることが可能である。

【0060】次に、電圧オンの場合、コレステリックネマチック転移を誘起するに十分な電圧を印加すれば液晶層は全域にわたって光学的に透過なホメオトロピック構造39をとる。本発明の場合、液晶層とは別に散乱層あるいは選択反射層を設置する場合と異なり、電圧印加により全領域を透過状態とすることができるので、良好なコントラストを得ることが可能である。また、駆動電圧は消費電力の点から低いことが望ましいが、本発明の場合、電極の一つが垂直配向処理されているために、2つの電極が水平配向処理される場合に対しホメオトロピック構造29への転移に要する電圧すなわち、駆動電圧の低下をも実現できる。

【0061】さらに、本発明の反射型液晶表示素子では、前述したストレージ効果を利用することもでき、これについて図3および図4を用いて簡単に説明する。なお、図4中の31、31'は電極基板、32、33は前記電極基板31、31'に形成される電極、34はスペーサ、35はスイッチ、36は電源である。

【0062】図3に示す電圧印加時のホメオトロピック構造29から電圧を急峻にオフにすることで図4に示すようにフォーカルコニック構造37とプレーナー構造38の二つの構造からなる液晶層が形成され、この状態はその後も保持される。また一方、フォーカルコニック37は、図3に示すホメオトロピック構造29から比較的

ゆっくり印加電圧を低下させることで液晶層全域に形成させることが可能であり、この状態はその後電圧をオフにしても保持される。したがって、電圧オフの状態でも光学的に異なる二つの状態を実現することができるため、電圧を印加した場合に比べコントラストはやや劣るものの十分な表示性能を得ることができる。

【0063】選択反射状態をとる液晶物質領域と散乱状態をとる液晶物質領域を電極基板の垂直方向に互いに分離して形成させる方法として、電極基板に対して垂直配向処理と水平配向処理を施す場合について述べてきたが、電極基板の表面に対して物理的凹凸構造を付与すること、あるいは高分子を基板表面近傍に分散させることで同様の効果を得ることができる。その場合、物理的凹凸構造を付与された側あるいは高分子が分散された側に散乱状態の液晶層が形成される。

【0064】物理的凹凸構造を用いる方法は、液晶物質の種類、凹凸の形成物質の種類、間隔、高さなど、また電極基板近傍における高分子材料の分散方法は高分子材料の種類、重合度、分散密度などの条件設定により液晶物質が形成するらせんの軸と電極基板とのなす角 θ の大きさを制御することができる。液晶層は、 θ が 90° に近い場合にはポリドメインのプレーナー構造による選択反射状態を、また θ が小さい場合にはフォーカルコニック構造による散乱状態をとる。

【0065】例えば、凹凸構造により散乱状態を形成する場合には、凸部と凹部の高低差である高さが $0.3 \sim 1.5 \mu\text{m}$ で、個々の凸部または凹部の間隔が $1.5 \sim 30 \mu\text{m}$ の微細構造であることが好ましい。前記凹凸構造が低過ぎると、らせん軸と電極基板とのなす角 θ が大きくなり、選択反射層を形成する恐れがある。一方、前記凹凸構造が高くし過ぎると液晶層の厚さが厚くなり、印加電圧の上昇を招く恐れがある。また、凹凸の間隔を $1.5 \mu\text{m}$ 未満にすると液晶物質のらせん形成を阻害する要因となって、予め設定された反射波長の光を効果的に反射できなくなる恐れがある。一方、凹凸の間隔が $30 \mu\text{m}$ を越えるとマトリックス駆動を行う場合の画素内における微細領域密度が少ないため、散乱光の輝度が低下する恐れがある。

【0066】なお、垂直配向処理基板と水平配向処理基板からなる液晶セルにコレステリック液晶を封入した場合に関する記述が特開昭55-73023号および特開昭56-138721号にある。しかし、前者は2色性色素をコレステリック液晶に添加したPCGH (Phase Change Guest Host) 方式に限定され、後者は2色性色素添加には限定されないものの散乱/透過モードに限られ選択反射モードに関してはいっさい記述がなく、その効果において本発明とは全く異なるものである。

【0067】(III)異なるらせん方位および/あるいはピッチ長をとる選択反射状態の液晶物質領域を電極基板の垂直方向に連続的に形成させた場合で、異なるらせん

方位を液晶物質に誘導する光学活性物質を担持した電極基板を用い、かつ液晶物質が少なくとも一種類の光学活性物質を含む構成の表示：このような構成の表示手法について、図 5 を用いて簡単に説明する。例えば、液晶物質はそれ自身で左らせん周期構造をとる場合を考える。電極基板 4 1、4 2 にそれぞれ形成された電極 4 4、4 5 を被覆する光学活性層 4 6、4 7 は、液晶物質に互いに異なる方位に液晶を誘導する光学活性物質からなり、前者の光学活性層 4 6 が右らせんを誘起する光学活性物質層であり後者の光学活性層 4 7 が左らせんを誘起する光学活性物質層である場合を考える。電極基板 4 1、4 2 およびスペース 4 5 で囲まれた空間に注入された液晶物質 4 8 への電圧印加は、スイッチ 5 1 によって制御され電源 5 2 を用いて行われる。前記電極基板 4 1、4 2 のいずれか一方は透明であり、この透明な基板側から表示素子を観測する。

【0068】電圧オフの場合、右らせんを誘起する光学活性層 4 6 側に接する液晶層には、液晶物質固有のらせん周期構造より長いピッチ長で左らせんのプレーナー構造をとったコレステリック相が形成されている。一方、左らせんを誘起する光学活性層 4 7 側に接する液晶層には、液晶物質固有のらせん周期構造より短いピッチ長で左らせんのプレーナー構造をとったコレステリック相が形成されている。このように、液晶層にらせん構造を誘起させる光学活性層を用いることで、物理的に液晶層を分離することなしに基板垂直方向で異なるピッチ長を有するコレステリック相を単一セル内に形成することが可能となる。ピッチ長の分布幅が増大することに伴い選択波長域が広がる。これにより表示色がより白色に近づくとともに、液晶物質層が十分厚い場合にはより明るい表示を得ることができる。ここで液晶層の厚さが十分厚いとは、選択反射の中心波長における一方の円偏光成分がすべて反射するのに必要な厚さ以上であることを言う。本発明の場合、分離層なしに単一セル内にピッチ長の異なるらせん構造を構築することができるので、ピッチ長の異なる複数のセルを積層する場合に比較し視差がなく高い表示品位を得ることができるとともに、表示素子の軽量化や製造プロセスの簡略化による低コスト化が可能となる。

【0069】次に、電圧オンの場合、コレステリック-ネマチック転移を誘起するに十分な電圧を印加すれば液晶層は全域にわたって光学的に透過なホメオトロピック構造 5 0 をとる。本発明の場合、電圧無印加時においてピッチ長の異なる構造であった液晶層を電圧印加によりその全領域を透過状態とすることができるので、良好なコントラストを得ることが可能である。

【0070】さらに、本発明の反射型液晶表示素子では、前述したストレージ効果を利用することもできる。すなわち、電圧印加時のホメオトロピック構造 5 0 から電圧を急峻にオフにすることでプレーナー構造を、また

ゆっくり印加電圧を低下させることでフォーカルコニック構造を液晶層全域に形成させることが可能であり、これら状態は電圧オフでそのまま保持される。すなわち、電圧オフの状態でも光学的に異なる二つの状態を実現することができるため、電圧を印加した場合に比べコントラストはやや劣るものの十分な表示性能を得ることができ

【0071】異なるらせん方位を液晶物質に誘導する光学活性物質を担持した電極基板を用い、かつ液晶物質が少なくとも一種類の光学活性物質を含む場合について述べたが、この他にも基板に固定化された光学活性物質のらせん方位およびらせん形成力 (Helical Twisting Power)、固定化面積密度、異なる種類の光学活性物質を複数用いる場合の組成比、さらに液晶物質が光学活性物質を含むか否かによって選択反射光の特性、つまり選択反射波長域や反射強度を制御することが可能である。

【0072】例えば同じ光学活性物質を、等しい固定化面積密度で用いた場合、2つの電極基板表面から離れた液晶物質中央部分では、液晶物質がネマチック液晶状態をとり両側がコレステリック液晶状態をとることもある。この時、液晶物質の屈折率異方性、ネマチック液晶状態の領域の厚さが、 $1/2$ 波長板を形成するに十分な条件を満たす場合、コレステリック液晶のピッチ長、液晶物質の平均屈折率、屈折率異方性で規定される選択波長領域の全円偏光成分が反射され、明るい表示を得ることができる。これを図 6 を参照して説明する。例えば、電極基板 6 1、6 2 およびスペース 6 3 で囲まれた空間に液晶物質としてネマチック液晶が注入され、電極 6 4 を被覆する光学活性層 6 5 が左らせんを誘起するものとする。光学活性層 6 5 に近い領域では、コレステリック液晶のプレーナー構造 6 6 が形成される一方で、光学活性層 6 5 から十分に離れた領域ではホモジニアス構造のネマチック液晶層 6 7 が形成される。ネマチック液晶層 6 7 の厚さを d 、ネマチック液晶物質の光学異方性を Δn とした場合、 $d \times \Delta n \times 2$ が可視光の波長領域となるように電極間距離を調整する。いま、電極基板 6 1 からの光入射を考えると、電極基板 6 1 側のコレステリック層 6 6 では、選択反射領域の左円偏光成分のみを反射し、選択反射領域にあっても右円偏光成分は透過する。この右円偏光成分は、ネマチック液晶層 6 7 で左円偏光成分に変換されるので、電極基板 6 2 側のコレステリック液晶層 6 8 で反射される。この光は、ネマチック液晶 6 7 で再び右円偏光成分に変換されるので、電極基板 6 1 側のコレステリック液晶層 6 6 を透過できる。この液晶表示素子全体として見ると、選択反射波長領域の全円偏光成分を反射することが可能になり、一方のみの円偏光成分を反射する従来型に比べて反射率が倍増する。これにより明るい表示を行うことが可能になる。本発明の液晶表示素子の場合、電圧無印加時において電圧印加によりその液晶層の全領域を透過状態とすることができる

ので、良好なコントラストを得ることができる。この場合も、ストレージ効果を利用できる。

【0073】さらにまた、基板に固定された光学活性物質が1分子中に多数の光学活性部位を有する場合、光学活性部位の電極基板間での空間分布に対応して液晶物質のらせん方位、らせんピッチ長の分布を形成させることも可能であり、それによって選択反射光の特性を制御可能となる。

【0074】(IV)異なるらせん方位および／あるいはピッチ長をとる選択反射状態の液晶物質領域を電極基板の垂直方向で連続的に形成させた場合で、2枚の電極基板間の距離を一定に保持する部材であるスペーサと電極基板の両方に対して光学活性物質の固定化を行う構成の表示：このような構成の表示手法について、図7を用いて簡単に説明する。例えば、液晶物質として光学活性物質を含まず、電極基板81側には左らせんを誘起する光学活性層85が電極基板81およびスペーサ83に担持され、電極基板82側には右らせんを誘導する光学活性層86が電極基板82およびスペーサ84に担持されている。この構造は、感光性樹脂などを用い、柱状体スペーサを電極基板上に形成させる方法をとることで比較的簡単に用意できる。電圧無印加の場合、液晶物質88は電極基板81側で左らせんのプレーナー構造をとる一方で、電極基板82側で右らせんのプレーナー構造をとる。光学活性層85、86のらせん形成力が等しい場合には、ピッチ長が等しく、その方位が逆のらせん周期構造が電極基板81、82間に形成される。したがって、選択反射波長域のすべての光成分が反射され、どちらか一方の円偏光成分のみを反射する場合に比較して輝度が2倍の明るい表示を得ることが可能である。電圧を印加した場合には、液晶層全体が光学的に透過なホメオトロピック構造をとり、良好なコントラストを得ることができる。この場合もストレージ効果の利用ができる。

【0075】なお、配向膜として光学活性樹脂を利用する発明は特開昭58-10721号として公開され、この後特許登録されている。また、Langmuir, 11, 4838 (1995)にも光学活性層を配向膜として用いる場合について報告されているが、両者ともに選択反射モードに関する記述は一切なく、さらにその効果において本発明と全く異なるものである。

【0076】(V)異なるらせん方位および／あるいはピッチ長をとる選択反射状態の液晶物質領域を電極基板の垂直方向に連続的に形成させた場合のうち、2枚の電極基板間に液晶物質とともに高分子材料を保持し、その物理的性質および／あるいは化学的物質が電極基板の垂直方向で異なる構成の表示：このような構成の表示手法について、図8を参照して簡単に説明する。この例の場合、高分子のサブミクロンオーダーの微粒子が3次元網目構造105をとっている。電極基板101、102およびスペーサ103で囲まれた空間に注入された少なく

とも1種類の光学活性物質を含む液晶物質106は高分子網目構造の間隙に存在している。電極104をそれぞれ有する電極基板101、102に対して垂直方向に非対称な重合条件下で、モノマーあるいはオリゴマーを重合することにより、液晶物質間における高分子材料の占有体積が、電極基板101から電極基板102へ向けて減少した状態が実現されている。この場合、液晶物質に含まれる光学活性物質のうち、高分子の単位体積当たり、ある一定量が高分子材料の内部に取り込まれるとすると、高分子網目構造の間隙中の液晶物質中の光学活性物質の含有率は、電極基板101から電極基板102に向けて増大することになる。高分子材料中に取り込まれ、他の液晶物質と相互作用できない／あるいは弱い光学活性物質は、らせん形成に寄与しない／あるいは寄与度が小さいために、液晶物質のらせんピッチ長は電極101から電極基板102に向けて減少し、これに伴って選択反射波長が短波長へシフトする。素子全体としては選択反射波長域が広がることで、反射光の白色光、さらには高輝度化といった効果が実現される。以上は、電圧無印加時の場合であるが、電圧印加時は光学的に透過なホメオトロピック構造107をとり、選択反射状態に対して十分なコントラストを得ることができる。この場合もストレージ効果を利用できる。

【0077】高分子材料として共重合体を用い、電極基板に垂直方向で非対称な重合条件下、モノマーあるいはオリゴマーを重合して、液晶物質に接する高分子材料の表面成分を電極基板に垂直方向で変化させる、あるいは均一な高分子に対して電極基板に垂直方向に非対称な表面改質処理を施すといった方法でも、液晶物質中に占める光学活性物質の割合および／あるいはらせん形成力を制御することができ、高分子材料の分布に勾配をつける前述した例と同様な効果を得ることができる。前記共重合体としては親水性モノマーと疎水性モノマーの組み合わせ、あるいは炭化水素系モノマーとパーフルオロ系モノマーの組み合わせを好ましい例として挙げることができる。

【0078】(VI)異なるらせん方位および／あるいはピッチ長をとる選択反射状態の液晶物質領域を電極基板の垂直方向に連続的に形成させた場合で、光学活性部位を有する重合性モノマーおよび／あるいはオリゴマーを他の液晶物質とともに電極基板間に一旦保持させた後に重合した構成の表示：このような構成の表示手法について図9を参照して簡単に説明する。この場合、電圧無印加で重合前に液晶層にプレーナー構造をとらせ、かつそのらせんピッチ長が電極基板に垂直な方向で変化させた状態で重合を行う。この状態は電極114をそれぞれ有する電極基板111、112に垂直な方向で非対称な熱処理により実現できる。重合後、電極基板111、112およびスペーサ113で囲まれて空間には光学活性部位を有する高分子材料116が形成するらせんのピッチ

長が勾配を有した状態で固定化される。液晶物質はこの高分子らせんに沿って配向し、ピッチ長の分布幅が広いプレーナー構造 115 が形成され、その結果選択反射波長域が広域化し表示の白色化、高輝度化が実現される。電圧印加状態では、高分子材料 116 はその構造を変えないものの液晶物質はホメオトロピック構造 117 をとり、光学的に透過となる。本方式の場合、フォーカルコニック構造を経由しないために、表示にストレージ効果を利用することはできないものの、プレーナー構造から直接ホメオトロピック構造に転移するため駆動の低電圧化といった表示素子の駆動上の効果をも得ることができる。なお、液晶物質中に非重合性の光学活性物質を少量含ませることで、駆動電圧を低く抑えつつフォーカルコニック構造を利用したストレージ効果の利用も可能になる。

【0079】さらにまた、図9の左部分にあるプレーナー構造を実現する方法として、以下の手法を挙げる。光学活性部位を有する重合性モノマーおよび／あるいはオリゴマーを他の液晶物質とともに電極基板 111、112 間に一旦保持させた後に、電極基板の垂直方向で非対称な条件で重合を行わせることで電極基板 111、112 に垂直方向で重合度の勾配をつけ、最終的には光学活性部位のらせん形成力に勾配をつける。

【0080】(VII) 表面エネルギーの異なる2枚の電極基板および複数の液晶物質を用いることで電極基板方向に自発的に相分離した構造をとらせた構成の表示：このような構成の表示手法について、図10を参照して簡単に説明する。電極 134 をそれぞれ有する電極基板 131、132 は、各々電極基板被覆層 135 および 136 といった表面エネルギーの異なる層で被覆され、さらに前記電極基板 131、132 およびスペーサ 133 で囲まれた空間には表面エネルギーの異なる2つの成分からなる液晶物質が注入されている。今、表面エネルギーが小さい方を電極被覆層 135 とすると、この被覆層に接して表面エネルギーの小さい液晶物質がプレーナー構造 137 を形成し、一方表面エネルギーの大きい電極被覆層 136 に接して表面エネルギーの大きい液晶物質がプレーナー構造 138 を形成する。この時、液晶物質の材料の選択によって、プレーナー構造 137、138 のらせん方位を異にしピッチ長が等しい場合、およびらせん方位によらずピッチ長が異なる場合を選択できるが、前者の場合は選択反射波長域のすべての光成分を反射することによる高輝度化、後者の場合には選択反射波長域の広域化による白色化および高輝度化を実現できる。相分離状態をより安定化するために、電極基板間を一定に保持する部材にも同様の被覆層を設けてもよい。電圧印加を行うと、液晶層全体がホメオトロピック構造 139、1

40 をとり、光学的に透過になるため、選択反射状態との間で十分なコントラストを得ることができる。この場合もストレージ効果を利用できる。

【0081】

【実施例】以下、本発明の好ましい実施例を詳細に説明する。

(実施例1) 2枚のITO電極付ガラス基板の電極面に配向膜としてポリイミド (AL-1051: 日本合成ゴム社製商品名) を70nmの厚さにスピナーによりキャストし、一方の基板のみに対してその配向膜表面に通常の方法でラビング処理を施した。次いで、常法により一方の電極面に張り合わせのためのエポキシ接着剤を所定の位置に付与し、他方の電極面に直径9 μ mの樹脂製のスペーサーボール散布した。その後、電極面同士が向き合うように張り合わせ、封着した。液晶材料は、ネマチック液晶材料E48 (MERCK社製商品名) 60wt%と光学活性物質CB15 (MERCK社製商品名) 40wt%の混合物を等方相の状態で常法により注入し、前述した図1で示す液晶表示素子を作製した。

【0082】素子の表示状態は、電圧オン (矩形波、V_p=5.5V、60Hz) で透明であった。電圧オフにすると選択反射状態となり表示はやや白味の緑色 (反射極大波長560nm)、その反射率は80%以上、電圧オン状態とのコントラストは40以上と良好であった。電圧オンから徐々に印加電圧を下げると、散乱状態となり色は淡い白色で、この状態は電圧オフにした後も保持された。図2で示す選択反射状態と散乱状態は、ともに電圧オフで1カ月以上安定であり十分なストレージ効果を確認した。

【0083】以上のように作製した液晶表示素子の表示特性を下記表1に示す。なお、本発明の液晶表示素子の場合、よりよい表示特性を得るために、表示観測方向は水平配向処理を施さない基板の側からとしている。この観測方向は、以後の実施例2~28でも共通である。2枚のガラス基板に水平配向処理を施さない実施例1においては、観測方向は限定されない。表示特性は、素子のガラス基板に対して10~20°方向より白色光を入射し、基板垂直方向における反射光の輝度 (Y値) 測定により評価した。この評価方法は、以後の実施例2~28でも共通である。なお、表1にはともに水平配向処理された2枚の電極基板 (比較例1)、ともに垂直配向処理された2枚の電極基板 (比較例2) および配向処理を施さない2枚の電極基板 (比較例3) から構成された表示素子の特性も併記する。

【0084】

【表1】

	実施例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3
基板配向処理	水平配向／なし	水平／水平	垂直／垂直	なし／なし
反射率 (%)	80 以上	40 以上	20 以上	60 以上
コントラスト	40 以上	20 以上	10 以上	30 以上
視 角 特 性	○	×	◎	○
色	やや白味の緑	緑	白	やや白味の緑

【0085】（実施例 2）実施例 1 と同じ手法で電極基板の封着までを行った。次いで、液晶材料としてネマチック液晶材料 E 48（MERCK 社製商品名）67wt % と光学活性物質 CB15（MERCK 社製商品名）33wt % の混合物を等方相の状態 で常法により注入し液晶表示素子を作製した。

【0086】素子の表示状態は、電圧オン（矩形波、 $V_p = 5.5V$ 、60Hz）で透明であった。電圧オフにすると、選択反射状態となり表示はやや白味の赤色（反射極大波長 660nm）でその反射率は 70 % 以上、電圧オン状態とのコントラストは 35 以上と良好であった。電圧オンから徐々に印加電圧を下げると、散乱状態となり色は淡い白色で、この状態は電圧オフにした後も保持された。選択反射状態と散乱状態は、ともに電圧オフで 1 カ月以上安定であり十分なストレージ効果を確認した。

【0087】（実施例 3）実施例 1 と同じ手法で電極基板の封着までを行った。次いで、液晶材料としてネマチック液晶材料 E 48（MERCK 社製商品名）53wt % と光学活性物質 CB15（MERCK 社製商品名）47wt % の混合物を等方相の状態 で常法により注入し液晶表示素子を作製した。

【0088】素子の表示状態は、電圧オン（矩形波、 $V_p = 5.5V$ 、60Hz）で透明であった。電圧オフにすると、選択反射状態となり表示はやや白味の青色（反射極大波長 480nm）、その反射率は 70 % 以上、電圧オン状態とのコントラストは 35 以上と良好であった。電圧オンから徐々に印加電圧を下げると、散乱状態となり色は淡い白色で、この状態は電圧オフにした後も保持された。選択反射状態と散乱状態は、ともに電圧オフで 1 カ月以上安定であり十分なストレージ効果を確認した。

【0089】（実施例 4）実施例 1 と同じ手法で電極基板の封着までを行った。次いで、液晶材料としてネマチック液晶材料 ZLI 4900-000（MERCK 社製商品名）60wt % と光学活性物質 CB15（MERCK 社製商品名）40wt % の混合物を等方相の状態 で常法により注入し液晶表示素子を作製した。

【0090】素子の表示状態は、電圧オン（矩形波、 $V_p = 5.5V$ 、60Hz）で透明であった。電圧オフにすると、選択反射状態となり表示はやや白味の青緑色（反射極大波長 520nm）、その反射率は 80 % 以上、電

圧オン状態とのコントラストは 40 以上と良好であった。電圧オンから徐々に印加電圧を下げると、散乱状態となり色は淡い白色で、この状態は電圧オフにした後も保持された。選択反射状態と散乱状態は、ともに電圧オフで 1 カ月以上安定であり十分なストレージ効果を確認した。

【0091】（実施例 5）実施例 1 と同じ手法で電極基板の封着までを行った。次いで、液晶材料としてネマチック液晶材料 E 48（MERCK 社製商品名）72wt % と光学活性物質 S811（MERCK 社製商品名）28wt % の混合物を等方相の状態 で常法により注入し液晶表示素子を作製した。

【0092】素子の表示状態は、電圧オン（矩形波、 $V_p = 5.5V$ 、60Hz）で透明であった。電圧オフにすると、選択反射状態となり表示はやや白味の橙色（反射極大波長 620nm）、その反射率は 70 % 以上、電圧オン状態とのコントラストは 35 以上と良好であった。電圧オンから徐々に印加電圧を下げると、散乱状態となり色は淡い白色で、この状態は電圧オフにした後も保持された。選択反射状態と散乱状態は、ともに電圧オフで 1 カ月以上安定であり十分なストレージ効果を確認した。

【0093】（実施例 6）2 枚の ITO 電極付ガラス基板の電極面に配向膜としてポリイミド（AL-1051：日本合成ゴム社製商品名）を 70nm の厚さにスピナーによりキャストし、一方の基板のみに対してその配向膜表面に通常の方法でラビング処理を施した。次いで、常法により一方の電極面に張り合わせのためのエポキシ接着剤を所定の位置に付与し、他方の電極面に直径 3 μm の樹脂製スパーサーボールを散布した。その後、電極面同士が向き合うように張り合わせ、封着した。液晶材料は、ネマチック液晶材料 E 48（MERCK 社製商品名）60wt % と光学活性物質 CB15（MERCK 社製商品名）40wt % の混合物を等方相の状態 で常法により注入して前述した図 1 に示す液晶表示素子を作製した。

【0094】素子の表示状態は、電圧オン（矩形波、 $V_p = 2.0V$ 、60Hz）で透明であった。電圧オフにすると選択反射状態となり表示はやや白味の緑色（反射極大波長 560nm）、その反射率は 70 % 以上、電圧オン状態とのコントラストは 35 以上と良好であった。電圧オンから徐々に印加電圧を下げると、散乱状態となり

色は淡い白色で、この状態は電圧オフにした後も保持された。図2に示す選択反射状態と散乱状態は、ともに電圧オフで1か月以上安定であり十分なストレージ効果を確認した。

【0095】（実施例7）一方のITO電極付ガラス基板の電極面に配向膜としてポリイミド（AL-1051：日本合成ゴム社製商品名）を70nmの厚さにスピナーによりキャストし、通常の方法で配向膜表面ラビング処理を施した。他方のITO電極付ガラス基板の電極面に対しては、基板法線に対して80度方向より酸化シリコン（OCD：東京応化工業社製商品名）の斜方蒸着を行い、厚さ50nmの薄膜を形成させ、さらにこの表面にポリビニルアルコール（和光純薬工業社製商品名）をスピナーによりキャストした。前記2枚の電極基板を用い、実施例6と同様の手法で液晶表示素子を作製した。その結果、実施例6とほぼ同様な表示特性、およびストレージ効果を確認した。

【0096】（実施例8）一方のITO電極付ガラス基板の電極面に配向膜としてポリイミド（AL-1051：日本合成ゴム（株））を70nmの厚さにスピナーによりキャストした。他方のITO電極付ガラス基板の電極面には、ラングミュア・プロジェクト法により累積表面圧25mN/m、累積速度20mm/minでポリアミク酸ジメチルヘキサデシルアンモニウム塩の水面上単分子膜を10層累積した。次いで、前記2枚の電極基板を用い、実施例6と同様の手法で液晶表示素子を作製した。その結果、実施例6とほぼ同様な表示特性、およびストレージ効果を確認した。

【0097】（実施例9）一方のITO電極付ガラス基板の電極面に配向膜としてポリイミド（AL-1051：日本合成ゴム社製商品名）を70nmの厚さにスピナーによりキャストした。他方のITO電極付ガラス基板の電極面には、ポリビニルシンナメートを厚さ100nmの厚さにスピナーによりキャストした。次いで、この薄膜に対して直線偏光させたヘリウム・ネオンレーザー（325nm、5mW/cm²）照射を1時間行い、光二重化反応を行った。前記2枚の電極基板を用い、実施例6と同様の手法で液晶表示素子を作製した。その結果、実施例6とほぼ同様な表示特性、およびストレージ効果を確認した。

【0098】（実施例10）一方のITO電極付ガラス基板の電極面に配向膜としてポリイミド（AL-1051：日本合成ゴム社製商品名）を70nmの厚さにスピナーによりキャストした。他方のITO電極付ガラス基板の電極面に対しては、基板法線に対して60度方向より酸化シリコン（OCD：東京応化工業社製商品名）の斜方蒸着を行った。前記2枚の電極基板を用い、実施例6と同様の手法で液晶表示素子を作製した。その結果、実施例6とほぼ同様な表示特性、およびストレージ効果を確認した。

【0099】（実施例11）一方のITO電極付ガラス基板の電極面に配向膜として水平配向用ポリイミド（AL-3046：日本合成ゴム社製商品名）を70nmの厚さにスピナーによりキャストし、通常の方法で配向膜表面にラビング処理を施した。他方のITO電極付ガラス基板の電極面に配向膜として垂直配向用ポリイミド（SE-7511：日産化学工業社製商品名）を70nmの厚さにスピナーによりキャストした。次いで、常法により一方の電極面には張り合わせのためのエポキシ接着剤を所定の位置に付与し、他方の電極面に直径3μmの樹脂製スパーサーボールを散布した。その後、電極面同士が向き合うように張り合わせ、封着した。液晶材料は、ネマチック液晶材料E48（MERCK社製商品名）60wt%と光学活性物質CB15（MERCK社製商品名）40wt%の混合物を等方相の状態で常法により注入することにより前述した図3に示す液晶表示素子を作製した。

【0100】素子の表示状態は、電圧オン（矩形波、V_p=18V、60Hz）で透明であった。電圧オフにすると、散乱+反射状態となり反射光の色は緑色がかった白色（反射極大波長560nm）でその反射率は40%以上、電圧オン状態とのコントラストは20以上と良好であった。電圧オンから徐々に印加電圧を下げると、散乱状態となり色は淡い白色で、この状態は電圧オフにした後も保持された。散乱+反射状態と散乱状態は、ともに電圧オフで1か月以上安定であった。

【0101】以上のように作製した実施例11の液晶表示素子の表示特性を下記表2に示す。なお、表2中には共に垂直配向処理された2枚の電極基板が（比較例4）および共に水平配向処理を施した2枚の電極基板（比較例5）で構成された表示素子の特性を併記する。

【0102】

【表2】

	実施例11	比較例4	比較例5
基板表面処理	垂直/水平	垂直/垂直	水平/水平
反 射 率 (%)	40以上	20以上	40以上
コ ン ト ラ ス ト	20以上	10以上	20以上
視 角 特 性	◎	◎	×
色	緑がかった白	白	緑
駆動電圧 (V)	18	17	20

【0103】（実施例12）一方のITO電極付ガラス基板の電極面に配向膜として水平配向用ポリイミド（AL-3046：日本合成ゴム社製商品名）を70nmの厚さにスピナーによりキャストし、通常の方法で配向膜表面にラビング処理を施した。他方のITO電極付ガラス基板の電極面に配向膜としてオクタデシルトリエトキシシラン（和光純薬社製）を単分子層の厚さに形成し

た。次いで、常法により一方の電極面には張り合わせのためのエポキシ接着剤を所定の位置に付与し、他方の電極面に直径 $10\ \mu\text{m}$ の樹脂製スパーボールを散布した。その後、電極面同士が向き合うように張り合わせ、封着した。液晶材料は、ネマチック液晶材料 E 48 (MERCK 社製商品名) 60 wt % と光学活性物質 CB 15 (MERCK 社製商品名) 40 wt % の混合物を等方相の状態 で常法により注入し液晶表示素子を作製した。

【0104】素子の表示状態は、電圧オン(矩形波、 $V_p = 5.5\text{V}$ 、 60Hz)で透明であった。電圧オフにすると、散乱+反射状態となり反射光の色は緑色がかった白色(反射極大波長 560nm)でその反射率は40%以上、電圧オン状態とのコントラストは20以上と良好であった。電圧オンから徐々に印加電圧を下げると、散乱状態となり色は淡い白色で、この状態は電圧オフにした後も保持された。散乱+反射状態と散乱状態は、ともに電圧オフで1カ月以上安定であった。

【0105】(実施例13)一方のITO電極付ガラス基板の電極面に配向膜として水平配向用ポリイミド(Al-1051:日本合成ゴム社製商品名)を70nmの厚さにスピナーによりキャストし、通常の方法で配向膜表面にラビング処理を施した。他方のITO電極付ガラス基板の電極面に配向膜としてフッ素樹脂(CTX-807:旭硝子社製商品名)を80nmの厚さにスピナーによりキャストした。次いで、常法により一方の電極面には張り合わせのためのエポキシ接着剤を所定の位置に付与し、他方の電極面に直径 $5\ \mu\text{m}$ の樹脂製スパーボールを散布した。その後、電極面同士が向き合うように張り合わせ、封着した。液晶材料は、ネマチック液晶材料 E 48 (MERCK 社製商品名) 60 wt % と光学活性物質 CB 15 (MERCK 社製商品名) 40 wt % の混合物を等方相の状態 で常法により注入して液晶表示素子を作製した。

【0106】素子の表示状態は、電圧オン(矩形波、 $V_p = 2.8\text{V}$ 、 60Hz)で透明であった。電圧オフにすると、散乱+反射状態となり反射光の色は緑色がかった白色(反射極大波長 560nm)、その反射率は40%以上、電圧オン状態とのコントラストは20以上と良好であった。電圧オンから徐々に印加電圧を下げると、散乱状態となり色は淡い白色で、この状態は電圧オフにした後も保持された。散乱+反射状態と散乱状態は、ともに電圧オフで1カ月以上安定であった。

【0107】(実施例14)実施例11と同じ手法で電極基板の封着までを行った。次いで、液晶材料としてネマチック液晶材料 E 48 (MERCK 社製商品名) 67 wt % と光学活性物質 CB 15 (MERCK 社製商品名) 33 wt % の混合物を常法により注入し液晶表示素子を作製した。

【0108】素子の表示状態は、電圧オン(矩形波、 $V_p = 1.8\text{V}$ 、 60Hz)で透明であった。電圧オフにす

ると、散乱+反射状態となりその色は赤色がかった白色(反射極大波長 660nm)、その反射率は30%以上、電圧オン状態とのコントラストは10以上と良好であった。電圧オンから徐々に印加電圧を下げると、散乱状態となり色は淡い白色で、この状態は電圧オフにした後も保持された。散乱+反射状態と散乱状態は、ともに電圧オフで1カ月以上安定であった。

【0109】(実施例15)実施例11と同じ手法で電極基板の封着までを行った。次いで、液晶材料としてネマチック液晶材料 E 48 (MERCK 社製商品名) 53 wt % と光学活性物質 CB 15 (MERCK 社製商品名) 47 wt % の混合物を等方相の状態 で常法により注入し液晶表示素子を作製した。

【0110】素子の表示状態は、電圧オン(矩形波、 $V_p = 1.8\text{V}$ 、 60Hz)で透明であった。電圧オフにすると、散乱+反射状態となりその色は青色がかった白色(反射極大波長 480nm)、その反射率は30%以上、電圧オン状態とのコントラストは10以上と良好であった。電圧オンから徐々に印加電圧を下げると、散乱状態となり色は淡い白色で、この状態は電圧オフにした後も保持された。散乱+反射状態と散乱状態は、ともに電圧オフで1カ月以上安定であった。

【0111】(実施例16)実施例11と同じ手法で電極基板の封着までを行った。次いで、液晶材料としてネマチック液晶材料 ZI4900-000 (MERCK 社製商品名) 60 wt % と光学活性物質 CB 15 (MERCK 社製商品名) 40 wt % の混合物を等方相の状態 で常法により注入して液晶表示素子を作製した。

【0112】素子の表示状態は、電圧オン(矩形波、 $V_p = 1.8\text{V}$ 、 60Hz)で透明であった。電圧オフにすると、散乱+反射状態となりその色は青色がかった白色(反射極大波長 520nm)でその反射率は30%以上、電圧オン状態とのコントラストは20以上と良好であった。電圧オンから徐々に印加電圧を下げると、散乱状態となり色は淡い白色で、この状態は電圧オフにした後も保持された。散乱+反射状態と散乱状態は、ともに電圧オフで1カ月以上安定であった。

【0113】(実施例17)実施例12と同じ手法で電極基板の封着までを行った。次いで、液晶材料としてネマチック液晶材料 E 48 (MERCK 社製商品名) 72 wt % と光学活性物質 S 811 (MERCK 社製商品名) 28 wt % の混合物を等方相の状態 で常法により注入し液晶表示素子を作製した。

【0114】素子の表示状態は、電圧オン(矩形波、 $V_p = 5.5\text{V}$ 、 60Hz)で透明であった。電圧オフにすると、散乱+反射状態となりその色は橙色がかった白色(反射極大波長 620nm)、その反射率は30%以上、電圧オン状態とのコントラストは20以上と良好であった。電圧オンから徐々に印加電圧を下げると、散乱状態となり色は淡い白色で、この状態は電圧オフにした

後も保持された。散乱+反射状態と散乱状態は、ともに電圧オフで1カ月以上安定であった。

【0115】(実施例18)ITO電極付ガラス基板の電極面に配向膜として感光性ポリイミド(プロビミド412:フジハント社製商品名)を厚さ500nmにスピコートした。所定のパターンが形成された光マスクを用いて、平行露光機(PLA105:ニコン社製商品名)により基板上に形成されたポリイミド膜の露光を行った。現像、リンス工程により凹凸構造を形成した後に液晶分子の吸着を補助する目的でポリイミド膜(AL3045:日本合成ゴム社製商品名)を該凹凸面に厚さ50nmで形成した。次いで、常法により一方の電極面には張り合わせのためのエポキシ接着剤を所定の位置に付与し、他方の電極面に直径3 μ mの樹脂製スパーサーボールを散布した。その後、電極面同士が向き合うように張り合わせ、封着した。液晶材料は、ネマチック液晶材料E63(MERCK社製商品名)63wt%光学活性物質CB15(MERCK社製商品名)37wt%の混合物を等方相の状態に常法により注入し液晶表示素子を作製した。

【0116】素子の表示状態は、電圧オン(矩形波、 $V_p=15V$ 、60Hz)で透明であった。電圧オフにすると、散乱+反射状態となり反射光の色は緑色がかった白色(反射極大波長590nm)、その反射率は60%以上、電圧オン状態とのコントラストは10以上と良好であった。電圧オンから徐々に印加電圧を下げると、散乱状態となり色は淡い白色で、この状態は電圧オフにした後も保持された。散乱+反射状態と散乱状態は、ともに電圧オフで1カ月以上安定であった。

【0117】(実施例19)一方のITO電極付ガラス基板の電極面に配向膜としてポリベンジル-L-グルタメイト(P-5386:Sigma社製商品名)を、また他方のITO電極付ガラス基板の電極面には配向膜としてポリベンジル-D-グルタメイト(P-3388:Sigma社製商品名)を各々シランカップリング剤(TSL8345:東芝シリコン社製商品名)を介して固定化した。次いで、常法により一方の電極面に張り合わせのためのエポキシ接着剤を所定の位置に付与し、他方の電極面に直径4.5 μ mの樹脂製スパーサーボールを散布した。その後、電極面同士が向き合うように張り合わせ、封着した。液晶材料は、ネマチック液晶材料E48(MERCK社製商品名)60wt%とカイラル剤CB15(MERCK社製商品名)40wt%の混合物を等方相の状態に常法により注入して前述した図5に示す液晶表示素子を作製した。

【0118】素子の表示状態は、電圧オン(矩形波、 $V_p=30V$ 、60Hz)で透明であった。電圧を急峻にオフにすると、選択反射状態となり表示はやや白味の緑色(反射極大波長560nm)、その反射率は70%以上、電圧オン状態とのコントラストは40以上と良好で

あった。電圧オンから徐々に印加電圧を下げると、散乱状態となり色は淡い白色で、この状態は電圧オフにした後も保持された。選択反射状態と散乱状態は、ともに電圧オフで1カ月以上安定であり十分なストレージ効果を確認した。

【0119】以上のように作成した実施例19の液晶表示素子の表示特性を下記表3に示す。なお、表3中には2つの電極基板がともに配向膜としてポリイミドが被覆され、液晶物質としてネマチック液晶材料E48(MERCK社製商品名)60wt%とカイラル剤CB15(MERCK社製商品名)40wt%の混合物が注入された従来タイプの液晶表示素子を比較例6として併記する。

【0120】

【表3】

	実施例19	比較例6
基板配向膜	光学活性物質	ポリイミド
反射率(%)	70	40
コントラスト	40	20
視角特性	○	○
色	やや白味の緑	やや白味の緑

【0121】(実施例20)一方のITO電極付ガラス基板の電極面に配向膜として4-カルボキシ-4'-

[2-(S)-メチルブチル]-ビフェニルを、他方のITO電極付ガラス基板の電極面には配向膜として4-カルボキシ-4'-[2-(R)-メチルブチル]-ビフェニルを各々シランカップリング剤(TSL8345:東芝シリコン社製商品名)を介して固定化した。次いで、常法により一方の電極面に張り合わせのためのエポキシ接着剤を所定の位置に付与し、他方の電極面に直径4.5 μ mの樹脂製スパーサーボールを散布した。その後、電極面同士が向き合うように張り合わせ、封着した。液晶材料は、ネマチック液晶材料E48(MERCK社製商品名)60wt%とカイラル剤CB15(MERCK社製商品名)40wt%の混合物を等方相の状態に常法により注入して前述した図5に示す液晶表示素子を作製した。

【0122】素子の表示状態は、電圧オン(矩形波、 $V_p=30V$ 、60Hz)で透明であった。電圧を急峻にオフにすると、選択反射状態となり表示はやや白味の緑色(反射極大波長560nm)、その反射率は60%以上、電圧オン状態とのコントラストは30以上と良好であった。電圧オンから徐々に印加電圧を下げると、散乱状態となり表示は淡い白色で、この状態は電圧オフ後も保持された。選択反射状態と散乱状態は、ともに電圧オフで1カ月以上安定であり十分なストレージ効果を確認した。

【0123】(実施例21)一方のITO電極付ガラス

基板の電極面に配向膜としてポリベンジルーレーグルタメイト (P-5386: Sigma 社製商品名) を、他方のITO電極付ガラス基板の電極面には配向膜としてポリベンジルーレーグルタメイト (P-5386: Sigma 社製商品名) とポリベンジルーD-グルタメイト (P-3388: Sigma 社製商品名) の混合物 (重量比6:4) を各々シランカップリング剤 (TSL8345: 東芝シリコン社製商品名) を介して固定化した。次いで、常法により一方の電極面に張り合わせのためのエポキシ接着剤を所定の位置に付与し、他方の電極面に直径4.5 μ mの樹脂製スパーボールを散布した。その後、電極面同士が向き合うように張り合わせ、封着した。液晶材料は、ネマチック液晶材料E48 (MERCK社製商品名) 60wt%とカイラル剤CB15 (MERCK社製商品名) 40wt%の混合物を等方相の状態

で常法により注入し液晶表示素子を作製した。
【0124】素子の表示状態は、電圧オン (矩形波、Vp=30V、60Hz) で透明であった。電圧を急峻にオフにすると、選択反射状態となり表示はやや白味の緑色 (反射極大波長560nm)、その反射率は60%以上、電圧オン状態とのコントラストは30以上と良好であった。反射スペクトル測定の結果、配向膜としてポリイミドを用いる従来タイプの表示素子と比較して、反射波長領域がおよそ1.3倍に拡大していることを確認した。なお、電圧オンから徐々に印加電圧を下げると、散乱状態となり表示は淡い白色で、この状態は電圧オフ後も保持された。選択反射状態と散乱状態は、ともに電圧オフで1か月以上安定であり十分なストレージ効果を確認した。

【0125】 (実施例22) ポリベンジルーレーグルタメイト (P-5386: Sigma 社製商品名) の固定化密度が異なる電極基板を作るために、一方のITO電極付ガラス基板の電極面に配向膜としてポリベンジルーレーグルタメイト (P-5386: Sigma 社製商品名) と反応するアミノ基末端タイプのシランカップリング剤 (TSL8340: 東芝シリコン社製商品名) と未反応のメチル基末端タイプのシランカップリング剤 (TSL8241: 東芝シリコン社製商品名) の混合物 (重量比1:3) で処理した後、ポリベンジルーレーグルタメイト (P-5386: Sigma 社製商品名) を固定化した。他方のITO電極付ガラス基板は、シランカップリング剤 (TSL8340: 東芝シリコン社製商品名) のみで処理した後、ポリベンジルーレーグルタメイト (P-5386: Sigma 社製商品名) を固定化した。次いで、常法により一方の電極面に張り合わせのためのエポキシ接着剤を所定の位置に付与し、他方の電極面に直径4.5 μ mの樹脂製スパーボールを散布した。その後、電極面同士が向き合うように張り合わせ、封着した。液晶材料は、ネマチック液晶材料E48 (MERCK社製商品名) 60wt%とカイラル剤CB

15 (MERCK社製商品名) 40wt%の混合物を等方相の状態

で常法により注入して液晶表示素子を作製した。
【0126】素子の表示状態は、電圧オン (矩形波、Vp=30V、60Hz) で透明であった。電圧を急峻にオフにすると選択反射状態となり表示はやや白味の緑色 (反射極大波長545nm)、その反射率は50%以上、電圧オン状態とのコントラストは25以上と良好であった。反射スペクトル測定の結果、配向膜としてポリイミドを用いる従来タイプの表示素子と比較して、反射波長領域がおよそ1.2倍拡大していることを確認した。なお、電圧オンから徐々に印加電圧を下げると、散乱状態となり表示は淡い白色で、この状態は電圧オフ後も保持された。選択反射状態と散乱状態は、ともに電圧オフで1か月以上安定であり十分なストレージ効果を確認した。

【0127】 (実施例23) 両方のITO電極付ガラス基板の電極面に配向膜としてポリベンジルーレーグルタメイト (P-5011: Sigma 社製商品名) をシランカップリング剤 (TSL8345: 東芝シリコン社製商品名) を介して固定化した。次いで、常法により一方の電極面に張り合わせのためのエポキシ接着剤を所定の位置に付与し、他方の電極面に直径10 μ mの樹脂製スパーボールを散布した。その後、電極面同士が向き合うように張り合わせ、封着した。液晶材料は、ネマチック液晶材料E48 (MERCK社製商品名) を等方相の状態

で常法により注入して前述した図6に示す液晶表示素子を作製した。
【0128】素子の表示状態は、電圧オン (矩形波、Vp=30V、60Hz) で透明であった。電圧を急峻にオフにすると選択反射状態となり表示はやや白味の緑色 (反射極大波長560nm)、その反射率は140%以上、電圧オン状態とのコントラストは70以上と良好であった。反射スペクトル測定の結果、配向膜としてポリイミドを用いる従来タイプの表示素子と比較して、反射波長領域がほぼ等しい一方、反射極大での反射率が倍増したことを確認した。なお、電圧オンから徐々に印加電圧を下げると、散乱状態となり表示は淡い白色で、この状態は電圧オフ後も保持された。選択反射状態と散乱状態は、ともに電圧オフで1か月以上安定であり十分なストレージ効果を確認した。

【0129】 (実施例24) 酸性水酸基が結合したアルキル鎖を側鎖にもつ感光性ポリイミド配向膜、兼柱状スパーサーの材料として用いた。一方のITO電極付ガラス基板にこの感光性ポリイミドを1500rpmでスピコートした。これを110℃で15分間という通常の条件でポリイミド膜をプリベークした。スパーサーのパターンが形成されたフォトマスクを介してポリイミド膜を露光した。この基板をホットプレート上で170℃で10分間加熱することで、基板側の感光性樹脂が重合

し、光照射部分および熱処理により重合した部分の現像液に対する溶解度が遅くなる。この感光性樹脂を窒素ガスによる加圧下、現像液（QZ3301：チバガイギー社製商品名）をスプレーして現像し、現像液とリンス液の混合液（QZ3311：チバガイギー社製商品名）をスプレーし、リンス液（QZ3312：チバガイギー社）でリンスし、さらに窒素ガスを用いてスピンドライした。この基板を250℃で1時間キュアし、高さ5 μ m、直径15 μ mの円柱形のスペーサーおよび厚さ120nmの配向膜を形成した。このスペーサーおよび配向膜にシランカップリング剤（TSL8345：東芝シリコン社製商品名）を介してポリベンジル- α -グルタメイト（P-5386：Sigma社製商品名）を固定化することで、カイラル剤を固定化したスペーサーと電極基板を同時に形成した。つづいて、再度、同じ感光性ポリイミドを先と同条件でスピンドコートし、プリベーク、露光を行った。今回は前回行ったホットプレートによる加熱はせずに現像を行い、先の円柱状スペーサーの上にあらたな円柱状スペーサーを高さ5 μ mで積層した。次いで、新たに形成されたスペーサーにシランカップリング剤（TSL8345：東芝シリコン社製商品名）を介してポリベンジル-D-グルタメイト（P-3386：Sigma社製商品名）を固定化した。

【0130】他方のITO電極付ガラス基板へもシランカップリング剤（TSL8345：東芝シリコン社製商品名）を介してポリベンジル-D-グルタメイト（P-3386：Sigma社製商品名）を固定化した。

【0131】次いで、常法により一方の電極面に張り合わせのためのエポキシ接着剤を所定の位置に付与して、2枚の電極面同士が向き合うように張り合わせて封着した。液晶材料は、ネマチック液晶材料E48（MERCK社製商品名）60wt%とカイラル剤CB15（MERCK社製商品名）40wt%の混合物を等方相の状態ですべて注入して前述した図7に示す液晶表示素子を作製した。

【0132】素子の表示状態は、電圧オン（矩形波、Vp=60V、60Hz）で透明であった。電圧を急峻にオフにすると選択反射状態となり表示はやや白味の緑色（反射極大波長560nm）、その反射率は140%以上、電圧オン状態とのコントラストは70以上と良好であった。反射スペクトル測定の結果、配向膜としてポリイミドを用いる従来タイプの表示素子と比較して、反射波長領域がほぼ等しい一方、反射極大での反射率が倍増したことを確認した。なお、電圧オンから徐々に印加電圧を下げると、散乱状態となり表示は淡い白色で、この状態は電圧オフ後も保持された。選択反射状態と散乱状態は、ともに電圧オフで1カ月以上安定であり十分なストレージ効果を確認した。

【0133】（実施例25）電極基板の封着までを実施

例1と同じ手法で行った。次いで、液晶材料としてネマチック液晶材料E48（MERCK社製商品名）60wt%と光学活性物質CB15（MERCK社製商品名）40wt%の混合物、および紫外線硬化モノマーとしての4,4'-ビスアクリロイルビフェニルを液晶材料に対して2wt%、重合開始剤としてのダロキュア1173（Merck社製商品名）を紫外線硬化モノマーに対して0.5wt%それぞれ添加し、これらの均一混合溶液を等方相の状態ですべて注入した。つづいて、電極基板に垂直な方向で光照射強度に勾配ができるように紫外線硬化モノマーの吸収極大波長に近い波長域の紫外線を一方の電極基板から3mW/cm²で照射し、前述した図8に示す反射型液晶表示素子を作製した。

【0134】素子の表示状態は、電圧オン（矩形波、Vp=65V、60Hz）で透明であった。電圧を急峻にオフにすると選択反射状態となり表示はやや白味の緑色（反射極大波長560nm）、その反射率は60%以上、電圧オン状態とのコントラストは20以上と良好であった。反射スペクトル測定の結果、配向膜としてポリイミドを用いる従来タイプの表示素子と比較して、反射波長領域がおおよそ1.2倍に拡大していることを確認した。なお、電圧オンから徐々に印加電圧を下げると、散乱状態となり表示は淡い白色で、この状態は電圧オフ後も保持された。選択反射状態と散乱状態は、ともに電圧オフで1カ月以上安定であり十分なストレージ効果を確認した。

【0135】（実施例26）電極基板の封着までを実施例1と同じ手法で行った。つづいて、液晶材料としてネマチック液晶材料E48（MERCK社製商品名）60wt%と光学活性を有する紫外線硬化モノマーとしてのコレステリルアクリレート40wt%、重合開始剤としてのダロキュア1173（Merck社製商品名）を紫外線硬化モノマーに対して0.5wt%添加し、これらの均一混合溶液を等方相の状態ですべて注入した。プレナー構造を形成させた状態で、紫外線照射によりモノマーを重合し、図9に示す反射型表示素子を作製した。なお、重合時、電極基板に垂直な方向で光照射強度に勾配ができるように、紫外線硬化モノマーの吸収極大波長に近い波長域の紫外線を一方の電極基板から3mW/cm²で照射した。

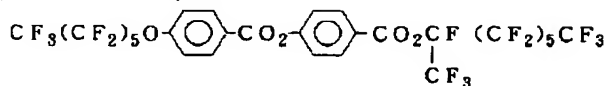
【0136】素子の表示状態は、電圧オン（矩形波、Vp=40V、60Hz）で透明であった。電圧を急峻にオフにすると選択反射状態となり表示は白味の緑色（反射極大波長560nm）、その反射率は70%以上、電圧オン状態とのコントラストは20以上と良好であった。反射スペクトル測定の結果、配向膜としてポリイミドを用いる従来タイプの表示素子と比較して、反射波長領域がおおよそ1.3倍に拡大していることを確認した。本実施例26の場合には配向膜としてポリイミドを用いる従来タイプの表示素子が示すストレージ効果はないもの

の、駆動電圧を低減できることを確認した。

【0137】(実施例27) 電極基板の封着、および液晶物質、光学活性を有する紫外線硬化モノマー、重合開始剤の注入までを実施例26と同じ手法で行った。次いで、一方の電極基板面に加熱素子を、他方の電極基板面に冷却素子を設置・作動させ、電極基板に垂直な方向でらせんピッチ長に勾配をつけた状態で紫外線照射を 20 mW/cm^2 で行い、紫外線硬化モノマーを重合、らせんピッチ長の勾配を固定化した。

【0138】素子の表示状態は、電圧オン(矩形波、 $V_p = 40 \text{ V}$ 、 60 Hz)で透明であった。電圧を急峻にオフすると選択反射状態となり表示はやや白味の緑色(反射極大波長 560 nm)、反射率は70%以上、電圧オン状態とのコントラストは20以上と良好であった。反射スペクトル測定の結果、配向膜としてポリイミドを用いる従来タイプの表示素子と比較して、反射波長領域がおよそ1.3倍に拡大していることを確認した。なお、本実施例27の場合には配向膜としてポリイミドを用いる従来タイプの表示素子が示すストレージ効果はないものの、駆動電圧を低減できることを確認した。

【0139】(実施例28) 一方のITO電極付ガラス基板の電極面に配向膜としてポリイミド(AL-1051: 日本合成ゴム社製商品名)を 70 nm の厚さにスピ



【0142】素子の表示状態は、電圧オン(矩形波、 $V_p = 28 \text{ V}$ 、 60 Hz)で透明であった。電圧オフにすると散乱+反射状態となり反射光の色は白味がかかったの橙色(反射極大波長 600 nm)でその反射率は90%以上、電圧オン状態とのコントラストは20以上と良好であった。電圧オンから徐々に印加電圧を下げると、散乱状態となり色は淡い白色でこの状態は電圧オフにした後も保持された。散乱+反射状態は、ともに電圧オフで1カ月以上安定であった。

【0143】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば構造および/または電気光学特性の異なる複数の液晶物質領域を該電極基板の垂直方向に連続的に形成させることにより、明るくコントラストが良好で、かつ広視野角な反射型液晶表示素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の液晶表示素子の一例を表す概念図。

【図2】本発明の液晶表示素子の一例を表す概念図。

【図3】本発明の液晶表示素子の一例を表す概念図。

【図4】本発明の液晶表示素子の一例を表す概念図。

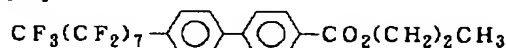
【図5】本発明の液晶表示素子の一例を表す概念図。

【図6】本発明の液晶表示素子の一例を表す概念図。

ナーによりキャストした。他方のITO電極付ガラス基板の電極面に配向膜としてフッ素樹脂(CTX-807: 旭硝子社製商品名)を 80 nm の厚さにスピナーによりキャストした。次いで、常法により一方の電極面には張り合わせのためのエポキシ接着剤を所定の位置に付与し、他方の電極面に直径 $5 \mu\text{m}$ の樹脂製スパーサーボールを散布した。その後、電極面同士が向き合うように張り合わせ、封着した。液晶材料は、下記化3に示す構造式で表されるパーフルオロ系ネマチック液晶材料35wt%および下記化4に示す構造式で表されるパーフルオロ系光学活性物質15wt%、さらに炭化水素系ネマチック液晶材料E48(MERK社製商品名)を35wt%と炭化水素系光学活性物質S811(MERK社製商品名)を15wt%を混合した溶液を用いた。これを常法により等方相で注入することにより前述した図10に示す液晶表示素子を作製した。

【0140】

【化3】



【0141】

【化4】

【図7】本発明の液晶表示素子の一例を表す概念図。

【図8】本発明の液晶表示素子の一例を表す概念図。

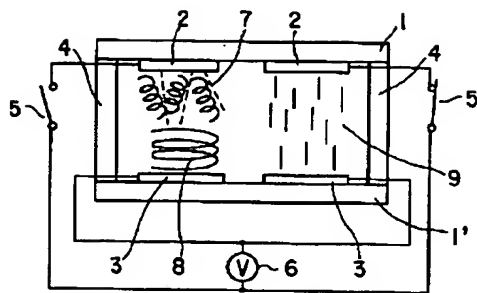
【図9】本発明の液晶表示素子の一例を表す概念図。

【図10】本発明の液晶表示素子の一例を表す概念図。

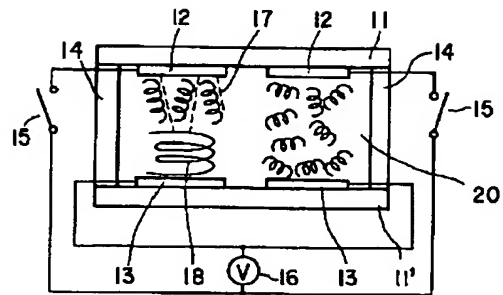
【符号の説明】

- 1、1'、11、11'、21、21'、31、31'、41、42、101、102、111、112、131、132…電極基板、
2、3、12、13、22、23、32、33、44、45、64、87、104、114、134…電極、
4、14、24、34、43、63、83、84、103、113、133…スパーサ、
7、8、9、17、18、20、27、28、29、37、38、48、50、66、67、68、69、88、89、90、106、107、115、117、137、138、139、140…液晶物質、
6、16、26、36、52、71、92、109、119、142…電源回路、
5、15、25、35、51、70、91、108、118、141…スイッチ、
46、47、65、85、86…光学活性物質層。

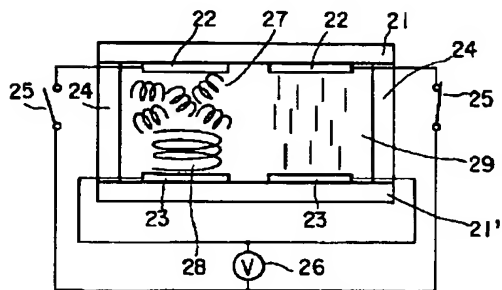
【図 1】



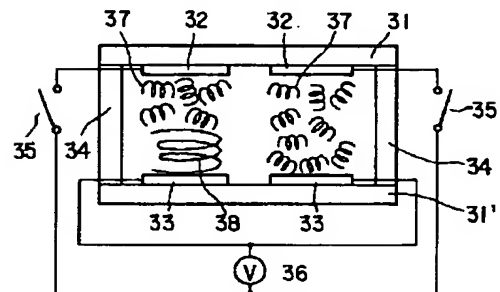
【図 2】



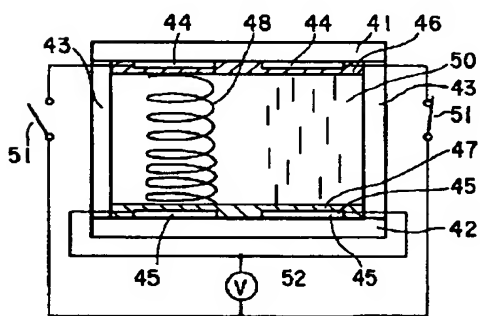
【図 3】



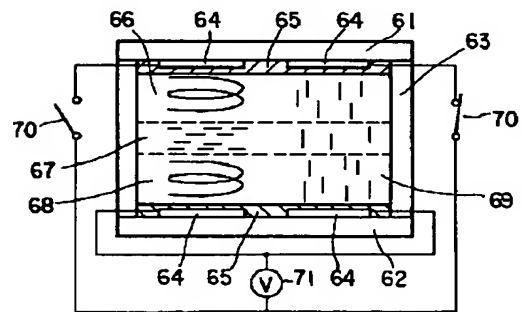
【図 4】



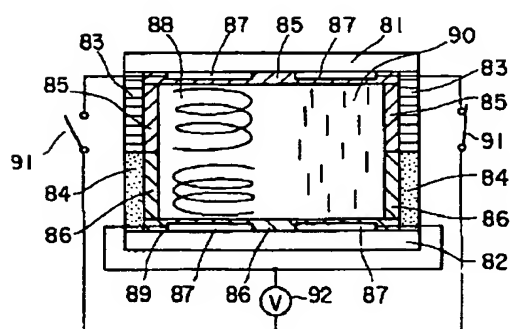
【図 5】



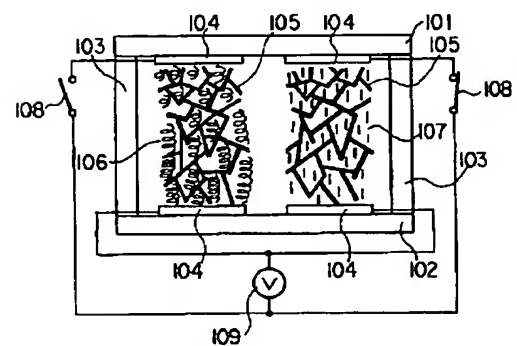
【図 6】



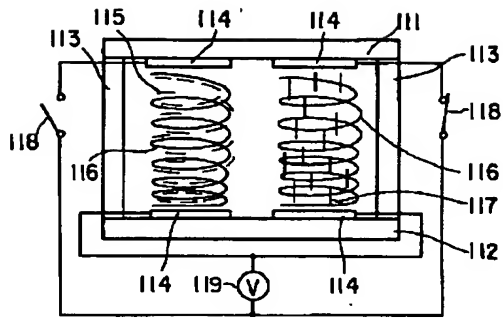
【図 7】



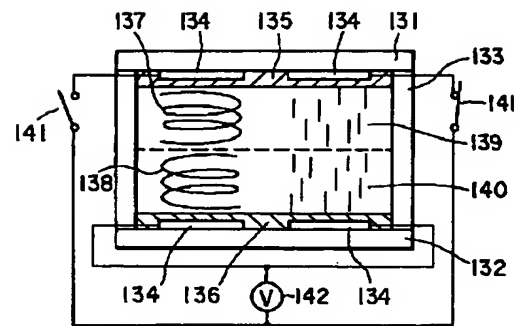
【図 8】



【図 9】



【図 10】



フロントページの続き

(72)発明者 高頭 孝毅
 神奈川県横浜市磯子区新磯子町33番地 株
 式会社東芝生産技術研究所内